F. FISCHER

HANDBUCH DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

Handbuch

der

chemischen Technologie.

Von

Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität Göttingen.

15. umgearbeitete Auflage.
1. bis 11. Auflage von R. von Wagner.

1. Band: Unorganischer Theil.
Mit 607 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1900.

Vorwort.

Die erste Auflage der Chemischen Technologie von Rud. Wagner erschien im Jahre 1850. Im Herbst 1880 erschien bereits die 11. Auflage; am 4. October 1880 starb Wagner. Im März 1885 erschien die vom Verf. umgearbeitete 12. Auflage, bei welcher noch die Anordnung Wagner's beibehalten war, die aber bei der 13. Auflage (1889) verlassen werden musste, weil sie die Uebersicht zu sehr erschwerte; diese Bearbeitung wurde bereits als völlig selbstständig anerkannt (J. 1890, 608). Die nächste Auflage erschien im Jahre 1893.

Schon vor 2 Jahren war eine neue Auflage erforderlich. Wegen sonstiger Arbeiten konnten aber bis Herbst 1899 nur die ersten 22 Bogen fertig gestellt werden und in diesem Sommer die Gruppen III und IV. Damit ist der unorganische Theil (einschl. Brennstoffe und Sprengstoffe) des Handbuches abgeschlossen und erscheint als erster Band; der zweite Band, enthaltend den organischen Theil, folgt baldigst.

Die vorliegende 4. (und mit Einrechnung der Wagner'schen die 15.) Auflage musste den gewaltigen Fortschritten auf diesem Gebiete entsprechend zum grossen Theil wieder völlig umgearbeitet werden; mehrere Abschnitte (elektrische Herstellung von Alkalien und Chlor, Carbide u. dgl.) wurden neu eingefügt, die übrigen Abschnitte überall ergänzt, unter möglichst vollständiger Angabe der Literatur (der Kürze wegen ist meist auf Fischer's Jahresberichte der chem. Technologie = J. verwiesen). —

Karl Karmarsch[1]) schrieb 1872: „Der Technologie wird nicht selten — freilich nur von Solchen, welche ihr Wesen und ihre Zielpunkte nicht verstehen[2]) — der Charakter einer gesonderten Wissenschaft abgesprochen. Man meint, ihr ganzer Inhalt sei aus Bruchstücken der Chemie und der Maschinenmechanik zusammengestellt. Der beste Beweis gegen dieses schiefe Urtheil liegt in der Erfahrung, dass so wenig Chemiker und Maschinenkundige zugleich Technologen sind“ [3]).

Bekanntlich wurde die Technologie[4]) als Wissenschaft durch Beckmann[5]),

1) Karmarsch: Geschichte der Technologie (München, 1872) S. 4.

2) Vgl. Chem. Industrie 1897, 487.

3) Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 687, 758 u. 1167.

4) *Λόγος τῆς τέχνης* — die Vernunft des Gewerbes.

5) Joh. Beckmann: Anleitung zur Technologie oder zur Kenntniss der Handwerke, Fabriken und Manufacturen (Göttingen).

Prof. an der Universität Göttingen, begründet und gelehrt [1]). Besonders die chemische Technologie wurde ein halbes Jahrhundert hindurch an den deutschen Universitäten gepflegt, dann fingen auch die neugegründeten Gewerbeschulen bez. polytechnischen Schulen an sich an der weiteren Ausbildung dieser Wissenschaft zu betheiligen [2]). In den letzten 50 Jahren wurde aber besonders an technischen Hochschulen chemische Technologie gelehrt, während die Universitäten dieselbe meist vernachlässigten und erst seit einigen Jahren — mit Recht — wieder aufgenommen haben.

Sehr oft werden technische Chemie und chemische Technologie verwechselt; es mögen daher noch folgende Erklärungen festgestellt werden:

Technische Chemie ist (wie auch Nahrungsmittelchemie, gerichtliche, analytische, physiologische, landwirthschaftliche u. s. w. Chemie) ein Zweig der angewandten Chemie, ist die Chemie in Anwendung auf die Technik.

Sie behandelt daher lediglich die chemischen Processe, welche in der Technik vorkommen, Apparate nur, soweit sie für das Verständniss der chemischen Vorgänge erforderlich sind. Wirthschaftliche Fragen, Statistik u. s. w. kommen nicht in Betracht.

Dagegen ist chemische Technologie die wissenschaftliche Lehre von der chemischen Technik. Sie beschränkt sich nicht — wie die technische Chemie — auf die chemischen Reactionen, welche in der Technik Verwendung finden, sondern behandelt die betreffenden Zweige der Industrie als solche. Es sind also auch die Rohstoffe und Zwischenproducte, die zur vortheilhaften Verarbeitung derselben erforderlichen Apparate, die gewonnenen Producte, Nebenproducte und Abfälle, die Beziehungen der einzelnen Fabrikationszweige zu einander, unter Berücksichtigung der wirthschaftlichen Bedeutung derselben wissenschaftlich zu behandeln.

Dieses waren die Gesichtspunkte, welche mich auch bei dieser Neubearbeitung des „Handbuches“ leiteten.

Göttingen, August 1900.
(Hohestr. 1.)

Der Verfasser.

---

1) Sein betr. Buch erschien im J. 1777. Gegen Ende des 18. Jahrh. war nach den Vorlesungsverzeichnissen die Technologie an der Universität Göttingen in folgender Weise vertreten:

Sommer 1797.

Beckmann: Technologie 5 St.
Mehlburg: Technologie 5 St.
Canzler: Waarenkunde 4 St.
Lentin: Technische Chemie 5 St.
Lentin: Oekonomische Chemie 5 St.

2) Vgl. besonders F. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen (Braunschweig, 1897). — Derselbe: Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands (Braunschweig, 1898).

Inhalt.

I. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

(Seite 1 bis 153.)

II. Abschnitt.

Metallgewinnung.

(Seite 154 bis 354.)

III. Abschnitt.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 355 bis 686.)

IV. Abschnitt.

Glas, Thonwaaren und Mörtelstoffe.

(Seite 687 bis 776.)

I. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

Die Brennstoffe und deren Verarbeitung.

Als Brennstoffe bezeichnet man diejenigen organischen Stoffe, welche — entsprechend erwärmt — sich unter Licht- und Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wesentlich zu Kohlensäure und Wasser verbinden [1]). Die vorwiegend zur Wärmeentwicklung verwendeten Brennstoffe: Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle (welche von den wesentlich zur Lichtentwicklung verwendeten Fetten, Erdöl u. dgl. gesondert besprochen werden sollen) bestehen hauptsächlich aus Zellstoff: $C_6H_{10}O_5$ oder sind daraus entstanden, indem durch Abspalten von Wasser, Kohlensäure, Methan u. dgl. kohlenstoffreichere Reste zurückblieben [2]), wie nachfolgende Zusammenstellung — auf wasser- und aschenfreie Stoffe berechnet und abgerundet — zeigt:

	Kohlenstoff Proc.	Wasserstoff Proc.	Sauerstoff (+ N) Proc.	Brennwerth w [3])
Holz (S. 10)	49	6	45	4100
Torf (S. 16)	55	5	40	4500
Braunkohle (S. 17)	66	5	29	5700
Steinkohle (S. 18)	86	4	10	8000
Anthracit (S. 19)	94	3	3	8200

Deutschland hat 14 Millionen Hektaren Waldfläche [4]). Nun beträgt im Schwarzwalde der jährliche Zuwachs auf 1 ha Bodenfläche im Mittel 3400 k Fichtenholz, in

1) Ausgeschlossen sind also sowohl Chlor in Wasserstoff u. dgl., wie auch Schwefel, Phosphor, die Metalle.

2) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1897) S. 457.

3) Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.:

Meter	*m*	Gramm	*g*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Centimeter	*cm*	Milligramm	*mg*	Wärmeeinheit (Kilo)	*w*
Millimeter	*mm*	Hektoliter	*hl*	Grammwärmeeinheit	*cal*
Cubikmeter	*cbm*	Liter	*l*	Meterkilogramm	*mk*
Hektokilogramm (100 k)	*hk*	Cubikcentimeter	*cc*	Pferdestärke	*Pf.*
Kilogramm	*k*	Tonne (1000 k)	*t*		

4) Vgl. Zft. f. angew. Chem. 1897, 480.

den Vogesen 3650 k Buchenholz. Der jährliche Zuwachs an Holz in Deutschland beträgt darnach etwa 50 Millionen Tonnen, wovon etwa 40 Millionen früher oder später zur Verbrennung kommen. Die dabei freiwerdende Wärme (bez. das Licht) lieferte die Sonne. Verbrennt z. B. Zellstoff:

$$C_6H_{10}O_5 + 6O_2 = 6CO_2 + 5H_2O,$$

so werden für je 1 k Zellstoff 4200 w entwickelt. Umgekehrt müssen zur Bildung von 1 k Zellstoff:

$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6O_2,$$

von den Sonnenstrahlen 4200 w gebunden werden. Darnach entzieht 1 qm Waldfläche den Sonnenstrahlen jährlich durchschnittlich etwa 1400 w, somit, da der Baumwuchs sich wesentlich auf etwa 140 Tage beschränkt, täglich durchschnittlich 10 w. Diese 10 w auf 1 qm oder 100000 w auf 1 ha Wald entsprechen dem durchschnittlichen täglichen Wärmeunterschied zwischen Wald und öder Fläche, aber auch der Grösse der Nutzbarmachung der Sonnenenergie durch den Wald, welche nur etwa 4 bis 5 Proc. der in unseren Breitengraden verfügbaren Sonnenenergie (auf 1 qm etwa 30000 w jährlich) ausmachen. Könnte der Baum alle Sonnenenergie binden, so würde es im Walde finster und kalt sein.

Wir verbrauchen jetzt aber nicht nur die zur Zeit von der Sonne gelieferte Wärme, sondern auch die vor Jahrtausenden von Jahren in den Pflanzenresten (Braunkohlen, Steinkohlen) aufgespeicherte Sonnenwärme, ein Kraft- bez. Wärme- und Lichtvorrath, welcher zweifellos täglich geringer und allmählich erschöpft werden wird [1]). Es sollte dieses eine ernste Mahnung sein, die Brennstoffe nicht so zu verschwenden, wie es bisher meist geschieht, wenigstens so lange auf gute Ausnutzung derselben zu achten, als wir noch keine anderen Mittel kennen, Arbeit, bez. Wärme und Licht in genügender Menge auf andere Weise zu erzeugen. Die Verwendung von Wasserkräften zur Elektricitätserzeugung ist doch erst ein schwacher Versuch in dieser Richtung.

Die Wichtigkeit, ja Unentbehrlichkeit der Brennstoffe für die ganze Industrie, in unseren Breitengraden sogar für das Leben der Menschen überhaupt, rechtfertigt es, wenn wir hier die Verwerthung der Brennstoffe eingehender berücksichtigen, als es sonst meist geschieht.

Wärmemessung.

Geschichte. Das erste Thermometer soll von Galilei im J. 1556 hergestellt sein, was jedoch bestritten wird, so dass man in der Regel das erste Thermometer dem C. Drebbel (1638) zuschreibt. Dasselbe besteht aus einer Kugel mit angeschmolzener Röhre, deren Mündung in ein Gefäss mit einer verdünnten Kupfernitratlösung tauchte. Becher (1680) u. A. [2]) verbesserten diese Luftthermometer durch Berücksichtigung des Druckes der äusseren Atmosphäre u. dgl. Das erste Weingeistthermometer wurde etwa im J. 1640 von Moriani für die Florentiner Akademie hergestellt. Réaumur (1730) verwandte ebenfalls Weingeist, Newton (1701) Leinöl, Fahrenheit in Danzig (1709) zuerst Quecksilber. Das erste Metallthermometer wurde von Mortimer (1746) hergestellt. Renaldini (1694) schlug zuerst die Verwendung von Eis und siedendem Wasser zur Feststellung der festen Punkte vor.

Da noch jetzt in England und Nordamerika fast ausschliesslich die Thermometer nach Fahrenheit, sonst aber — namentlich in den Gährungsgewerben u. s. w. — neben den Graden von Celsius auch noch die von Réaumur (de Luc) gebraucht

1) Allein Deutschland verbraucht von diesem Wärmevorrath jede Minute rund 1 Milliarde Wärmeeinheiten (vgl. J. 1887, 17).

2) Ausführlich in Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (1886) S. 1; vgl. J. 1887, 20.

werden, so wird die Bemerkung nicht überflüssig sein, dass die Umrechnung derselben in folgender Weise ausgeführt werden kann:

$$F. = {}^{9}/_{4}\ R. + 32 = {}^{9}/_{5}\ C. + 32$$
$$R. = {}^{4}/_{9}\ (F. - 32);\ C. = {}^{5}/_{9}\ (F. - 32) = {}^{5}/_{4}\ R.$$

In diesem Buche werden alle Temperaturgrade nach Celsius angegeben.

Uebersicht der gebräuchlichsten Thermometer. Die bisher gemachten zahlreichen Vorschläge zur Wärmemessung suchen diese Aufgabe zu lösen durch Benutzung folgender Erscheinungen:

1. Ausdehnung fester, flüssiger und luftförmiger Stoffe.
2. Aenderung des Aggregatzustandes.
3. Dissociation; optische und akustische Erscheinungen.
4. Elektrische Erscheinungen.
5. Vertheilung der Wärme.

1. Die Ausdehnung der Metalle hat man namentlich zur Bestimmung hoher Temperaturen benutzt[1]). Alle diese Metallthermometer oder Pyrometer sind aber unzuverlässig.

Die wichtigsten Wärmemessvorrichtungen sind die Quecksilberthermometer. Für Temperaturen von 250 bis 350° sind solche zu wählen, deren Raum über dem Quecksilber mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt ist. Stehen diese Gase unter Druck, so können diese Thermometer bis 400°, selbst bis 550° verwendet werden und bilden dann die bequemste und sicherste Vorrichtung zum Messen solcher Wärmegrade.

Beachtenswerth ist nur die Veränderlichkeit der Thermometer, welche sich nach zwei Richtungen geltend macht. Einmal rückt der Eispunkt und mit demselben die ganze Temperaturscale im Laufe der Zeit langsam in die Höhe (Anstieg), und zweitens erleiden die Angaben nach allen im Gebrauche vorkommenden stärkeren Erwärmungen eine zeitweilige Erniedrigung (Abstieg). Die Grösse des Abstieges hängt wesentlich von der chemischen Beschaffenheit des Glases ab, Thermometer aus leichtflüssigem Kalinatronglase weisen beträchtliche Aenderungen auf, während reines Kali- oder reines Natronglas ein günstigeres Verhalten darbietet (J. 1885, 1234). Die Zusammensetzung dreier von Abbe und Schott in Jena zur Herstellung von Quecksilberthermometern mit unveränderlichem Nullpunkte geeigneter Glassorten (Jenaer Normalglas) ist:

	I	II	III
SiO_2	67,50	69,00	52,0
Na_2O	14,00	14,00	—
ZnO	7,00	7,00	30,0
CaO	7,00	7,00	—
Al_2O	2,50	1,00	—
BO_3	2,00	2,00	9,0
KO_2	—	—	9,0

Wenngleich diese Thermometer ganz erheblich besser sind als die bisher bekannten, so ist doch eine zeitweilige Vergleichung des Nullpunktes (zerstossenes Eis) und des Siedepunktes des Wassers auszuführen. Für letztere Bestimmung ist die Abhängigkeit des Siedepunktes des Wassers von dem Barometerstande zu beachten:

Barometer	Siedetemperatur
720 mm	98,49°
730	98,88
740	99,26
750	99,63
760	100,00
770	100,36

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 7 und 313.

Lufttthermometer[1]) sind sehr genau, für technische Zwecke aber wenig geeignet.

2. Die Bestimmung hoher Temperaturen[2]) durch Schmelzen von Metallen und Legirungen wurde wiederholt versucht.

Erhardt und Schertel empfehlen Metallkugeln von 100 bis 150 mg folgender Zusammensetzung:

Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt	Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt	Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt
Silber = Ag	954°	95 Au 5 Pt	1100°	65 Au 35 Pt	1285°
80 Ag 20 Au	975	90 10	1130	60 40	1320
60 40	995	85 15	1160	55 45	1350
40 60	1020	80 20	1190	50 50	1385
20 80	1045	75 25	1220	45 55	1420
Gold = Au	1075	70 30	1255	Platin = Pt	1775

Neuere Bestimmungen von Violle (Compt. rend. 89, 702) ergeben folgende Schmelzpunkte, bezogen auf das Luftthermometer:

Iridium	1950°	Kupfer	1054°
Platin	1775	Gold	1035
Palladium	1500	Silber	954

Dagegen fanden Hollborn und Wien:

Silber	zwischen	954	und	968°,	im Mittel	970°
Gold	„	1045	„	1093	„ „	1069
Kupfer	„	1054	„	1097	„ „	1076
Nickel	„	1476	„	1517	„ „	1496
Palladium	„	1500	„	1643	„ „	1572
Platin	„	1757	„	1855	„ „	1806

H. Seger empfahl für hohe Temperaturen aus Glasurgemischen geformte Tetraëder (Normalkegel), welche aus Feldspath, Marmor, Quarz und Zettlitzer Kaolin zusammengesetzt werden; dieselben sind für manche technische Zwecke empfehlenswerth[3]).

3. Die auf Dissociation und akustischen Erscheinungen beruhenden Wärmemessungen erscheinen aussichtslos; die Wiborg'schen Thermophone sind sehr ungenau. Ob sich das optische Pyrometer von Mesuré und Nouel bewähren wird, ist zweifelhaft (J. 1890, 147).

4. Elektrische Thermometer. Das elektrische Pyrometer von C. W. Siemens ist, wie sich Verf. durch längere Versuche überzeugt hat, zuverlässig, erfordert aber eine sehr sorgfältige Handhabung und ist theuer (fast 500 Mark). — Aehnlich ist das Pyrometer von Hartmann und Braun, während das von Le Chatelier thermoelektrische Ströme verwendet[4]).

5. Vertheilung der Wärme. Von den hierher gehörenden Wärmemessvorrichtungen sind nur die sogen. Calorimeter zuverlässig. Verf. empfiehlt eine Vorrichtung als bewährt, welche neuerdings folgende Form erhalten hat. Um den Halter zum Erhitzen der durchbohrten Cylinder aus Platin, Nickel oder weichem Schmiedeisen sowohl für lothrechte wie wagrechte Feuerkanäle verwenden zu können und den glühenden Cylinder rasch und sicher in das Wassergefäss zu bringen, dient ein mit entsprechendem Ausschnitt *v* versehener schmiedeiserner Behälter *a* (Fig. 1 und 2), an dessen etwa 0,5 m langen Stiel *b* ein Holzgriff *f* geschraubt wird, womit gleichzeitig die Asbestscheibe *d* gegen den Metallring *c* festgehalten wird. Diese Asbestpappe schützt die Hand vor zu arger Hitze und erleichtert die ganze Handhabung der Vorrich-

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 32 und 319.
2) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker. 3. Aufl. 1898.
3) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 325 und 606.
4) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 615.

tung. Die scharfen Kanten des Metallcylinders *e* sind etwas abgerundet, um das Einwerfen in das Wassergefäss zu erleichtern. — Das Calorimetergefäss *B* (Fig. 3) wird aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbestpappe ausgekleidet. Oben ist dasselbe so geformt, dass der starke Rand des aus dünnem, versilbertem Kupferblech hergestellten Gefässes *A* sicher aufliegt; an der Berührungsstelle beider wird passend ein dünner Asbest- oder Gummiring gelegt, die Fuge wird durch Lack wasserdicht geschlossen. Ein Asbestring *m* hält den unteren Theil des Gefässes *A* fest. Der Siebboden *n* verhütet, dass der eingeworfene Metallcylinder auf den gewölbten Boden des Gefässes fällt und dadurch zu Wärmeverlusten Veranlassung gibt. Eine mit zahlreichen Oeffnungen versehene Blechhülse *s* sichert den unteren Theil des Thermometers

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

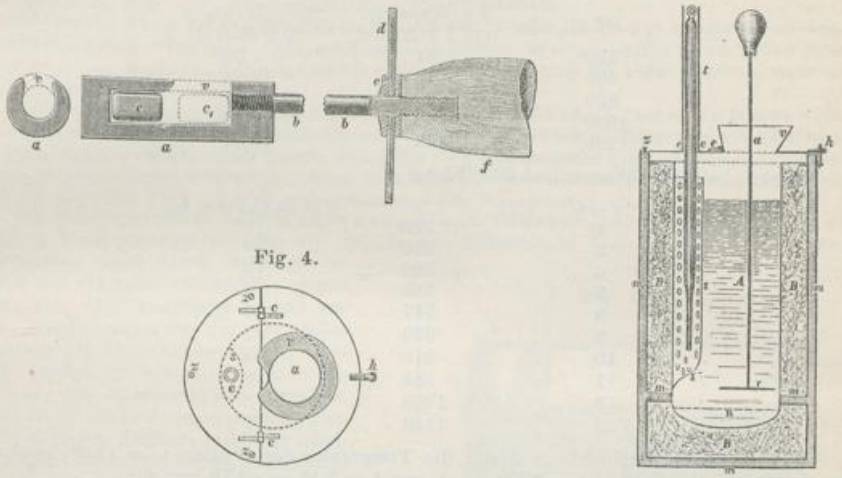


Fig. 4.

(verkürzt gezeichnet) *t*, während der obere Theil desselben durch eine geschlitzte Messinghülse *e* geschützt wird. Der Theil des Deckels (Fig. 4), welcher das Thermometer trägt, ist durch Schrauben *z* befestigt, der durch Gelenke *c* damit verbundene andere Theil kann durch einen Haken *h* gehalten werden. Die Einwurföffnung *a* ist mit einem dem Thermometer gegenüber ausgeschnittenen Trichterrand *v* versehen, welcher zur Vermeidung der Berührung durch den glühenden Cylinder mit Asbestpapier ausgekleidet werden kann. Der Raum zwischen beiden Gefässen *A* und *B* wird mit leichten Federn (Daunen) gefüllt.

Bei der Verwendung dieser Vorrichtung legt man den Cylinder *e* durch die Oeffnung *v* in den Halter *a* (Fig. 1) ein, setzt diesen Theil der zu messenden Temperatur aus, fasst dann mit der linken Hand den Knopf des Rührers *r* (Fig. 3), mit der rechten den Griff *f* (Fig. 2), bringt rasch durch leichten Ruck den Cylinder *e* in die Lage e_1, und lässt ihn durch halbe Drehung der rechten Hand in das Wassergefäss *A* fallen, bewegt den Rührer auf und ab und liest ab, sobald das Thermometer die höchste Temperatur zeigt. — Bei Verwendung eines 20 g schweren Platincylinders verwendet man ein kleineres Calorimetergefäss und so viel Wasser, dass der Gesammtwasserwerth 125 g Wasser entspricht.

Zeigt das Thermometer vor dem Einwerfen des Metallcylinders $t_1{}^0$, nachher t^0, beträgt somit die Temperaturzunahme $t - t_1$, so ist die gesuchte Temperatur $= T + t$. Für Platin ergeben sich folgende Werthe:

T	$t - t_1$ 1 k Wasserw. 1 k Platin	$t - t_1$ 120 g Wasserw. 20 g Platin
400°	13,16	2,19
600	20,10	3,35
800	27,28	4,55
1000	34,70	5,78

Demnach bei 20 g Platin und 120 g Wasserwerth:

$t - t_1$	T	Für je $^1/_{10}$ $(t - t_1)$
2°	366°	17°
3	540	17
4	710	16
5	874	16
6	1034	16
7	1190	

Der allgemeinen Anwendung des Platins steht leider der hohe Preis desselben entgegen. Verf. verwendet daher auch reines Nickel, welches sich vor dem Eisen durch Beständigkeit und gleichmässige spec. Wärme auszeichnet:

T	$t - t_1$ 1 k Wasserw. und 1 k Nickel	$t - t_1$ 250 g Wasserw. 20 g Nickel
400°	51	4,08
600	78	6,24
800	108	8,64
1000	140	11,20
1200	173	13,84

Demnach bei 250 g Wasser und 20 g Nickel:

$t - t_1$	T	Für je $^1/_{10}$ $(t - t_1)$
4°	393°	9°
5	486	9
6	580	8
7	663	8
8	747	8
9	830	8
10	910	8
11	985	8
12	1060	8
13	1140	8

Ist z. B. bei Verwendung von Platin die Temperatur des Wassers $t_1 = 12{,}0°$, nach dem Einwerfen des Platincylinders $t = 17{,}1°$, $t - t_1$ somit $= 5{,}1°$, so erhält man für

$$\left.\begin{array}{rcl} 5\ ° & = & 874° \\ 0{,}1 & = & 16 \\ \text{dazu } t & = & 17 \end{array}\right\} 907°$$

Werthbestimmung der Brennstoffe.

Der Werth der zur Wärmeentwicklung bestimmten Brennstoffe ist vorwiegend durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge, d. h. den Brennwerth bedingt. Oft bestimmt man Wasser, Asche, Schwefel (besonders beachtenswerth für Sodafabriken, Hütten u. dgl.), Stickstoff (besonders für Ammoniakgewinnung), dann auch Kohlenstoff und Wasserstoff.

Probenahme: Von jeder (bez. jeder 2.) Ladung (Karre, Korb u. dgl.) der zugeführten Kohle wird eine Schaufel voll in eine mit einem Deckel versehene Kiste geworfen; die Kohlen werden dann zerschlagen, gemischt auf einer ebenen Fläche quadratisch ausgebreitet und durch beide Diagonalen in 4 Th. getheilt. Zwei einander gegenüber liegende Theile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert und gemischt, und wird in dieser Weise fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 2 k übrig bleibt, welche in eine gut schliessende Flasche gefüllt werden. Für genauere Untersuchungen empfiehlt es sich, auch von der zurückgelegten Hälfte in gleicher Weise eine Durchschnittsprobe zu nehmen und diese getrennt zu untersuchen. Da während dieser Probenahme bereits ein Wasserverlust zu befürchten ist, so werden von Zeit zu Zeit kleinere Durchschnittsproben von etwa 50 g in gewogenen Probegläschen mit Glasstopfen gefüllt, um zur Wasserbestimmung zu dienen. — In entsprechender Weise werden Torfproben genommen.

Bezüglich der Untersuchung der ins Laboratorium gelieferten Proben ist zu bemerken, dass dieselben zunächst gröblich gepulvert, dann gut gemischt werden. Hiervon

werden etwa 200 g völlig feinstgepulvert, wobei keinesfalls der schwerer zu zerkleinernde Rest beseitigt werden darf.

Die Wasserbestimmung darf nicht in offenen Schalen geschehen, da viele Brennstoffe beim Erwärmen an der Luft sich langsam oxydiren. Für technische Zwecke erwärmt man daher etwa 5 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit Deckel 2 Stunden lang auf 105 bis 110° im Luftbade, lässt erkalten und wiegt. In den erwähnten 50 g-Proben wird das Wasser durch Wägen der gefüllten Stöpselgläser vor und nach dem Trocknen bestimmt.

Zur Bestimmung der Asche werden etwa 5 g des gepulverten Brennstoffes in einer Platinschale verascht. Bei Untersuchung von Steinkohlen wird die Probe in offener Schale zunächst 1 bis 2 Stunden lang über einer kleinen Flamme oder im Trockenschrank auf etwa 130° erwärmt, dann wird über langsam vergrösserter Flamme die Veraschung zu Ende geführt; namentlich Koks und Anthracit sind möglichst fein zu pulvern.

Zur Bestimmung der Koksausbeute erhitzt man 1,8 bis 2 g gepulverte Steinkohle in einem Platintiegel mit einem gut schliessenden Deckel über einem Bunsen'schen Brenner (Entfernung zwischen Tiegelboden und Brennermündung 3 cm) bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt[1]).

Zur Bestimmung des Stickstoffes nach dem Kjeldahl'schen Verfahren wird 1 g der möglichst fein gepulverten Steinkohle oder Koks (bei Torf keine Pulverung erforderlich) mit etwa 20 cc Schwefelsäure unter Zusatz von 8 bis 10 g Kaliumsulfat gekocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist (etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen versetzt man mit überschüssiger Natronlauge, destillirt das Ammoniak ab und bestimmt dieses maassanalytisch.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verwendet Verf. einen einfachen Verbrennungsofen (Fig. 5). Die beiden Seitenbleche *b* und *p* sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei Eisenstäbe *u* mit einander verbunden, gegen welche sich die Thonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten Rinne stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *o* liegende Verbrennungsrohr völlig zu umgeben. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsrohr (Fig. 6) aus schwer schmelzbarem Glase enthält zwischen den beiden, in sehr dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd und bei Kohlen desgleichen eine kürzere Schicht gekörntes Bleichromat. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direct mit dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden.

Fig. 5.

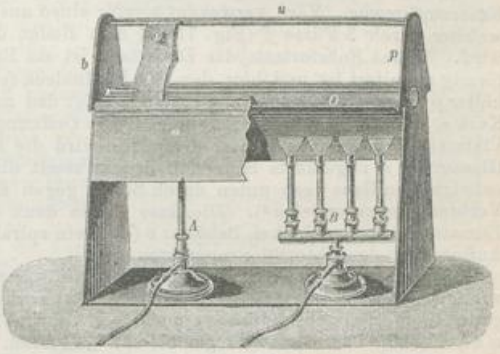


Fig. 6.

Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr in die Blechrinne *o*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 5) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit 3 oder 4 Flachbrennern versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa 10 Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit concentrirter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und lässt es dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst und die bei 105 bis 110° getrocknete Probe mit dem Platinschiffchen ein-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 113.

geschoben, der Stopfen sofort wieder eingesetzt, auf der anderen Seite das Chlorcalciumrohr *c* u. s. w. eingesetzt und in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt.

Den flüchtigen Schwefel bestimmt man in entsprechender Weise, nur verwendet man eine grössere Probe [1]) (0,8 bis 1 g) und ein Verbrennungsrohr, welches bei *n* statt Kupferoxyd eine kurze Schicht mit Platinmoor gemischten säurefesten Asbest, besser aber Platinabfälle enthält. Bei leicht entzündlichen Kohlen ist zu empfehlen die Probe in zwei Cylinder zu pressen, diese an die Enden des Platinschiffchens zu legen, nun erst den hinteren (von Sauerstoffeintritt aus), darauf den vorderen durch allmähliches Erhitzen zu entgasen, dann rasch zu verbrennen. Die gebildete Schwefligsäure (und H_2SO_4) leitet man in Wasserstoffsuperoxydlösung und fällt als Baryumsulfat oder titrirt mit $^1/_{10}$ Kalilauge. Den Gesammtschwefel erhält man durch Zuzählen des in der Asche enthaltenen Schwefels; derselbe kommt nur bei Schmelzkoks u. dgl. in Betracht, welche mit dem zu erzielenden Product in unmittelbare Berührung kommen.

Enthält nun der fragliche Brennstoff c Proc. Kohlenstoff, h Proc. Wasserstoff, s Proc. Schwefel, o Proc. Sauerstoff und w Proc. Wasser, so erfordert 1 k Kohle: $(2{,}667\,c + 8\,h + s - o)$: 100 k oder $(2{,}667\,c + 8\,h + s - o) : (100 \,.\, 1{,}43)$ cbm Sauerstoff, oder $(2{,}667\,c + 8\,h + s - o$: $21 \,.\, 1{,}43$ cbm) atmosphärische Luft zur vollständigen Verbrennung. 1 k Steinkohle mittlerer Zusammensetzung (Seite 18) erfordert demnach $2{,}667 \,.\, 0{,}8 + 8 \,.\, 0{,}04 + 0{,}01 - 0{,}08$ oder $(2{,}667 \,.\, 80 + 8 \,.\, 4 + 1 - 8) : 100 = 2{,}384$ k oder auch 1,667 cbm Sauerstoff, somit 8 cbm atmosphärische Luft. (Vgl. Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Der Brennwerth berechnet sich nach der Dulong'schen Formel bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsproduct =

$$\left[8100\,c + 34\,220\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500\,s\right] : 100\,w$$

Dieser berechnete Brennwerth ist aber meist erheblich niedriger, zuweilen auch höher als der wirkliche Brennwerth, welcher nur calorimetrisch richtig bestimmt werden kann. (Vgl. S. 17.)

Diese Bestimmung des Brennwerthes geschieht durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrome. Verf. verwendet hierfür einen aus Silber (oder Nickel) hergestellten Behälter, welcher durch 3 Füsse *f* (Fig. 7) auf dem Boden des kupfernen Kühlgefässes *B* festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* gesteckt, welches nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten cylindrischen Behälter *p* trägt. Die ringförmige Platte *z* trägt den aus Platingeflecht (oder Nickel) hergestellten Korb *s*, welcher die Probe aufnimmt. Die Oeffnung im Boden des Behälters *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt und unter demselben wird die tellerförmige Platte *v* gehalten. Der durch Glasaufsatz *a* zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe *s* entwickelten Gase nach unten durch Sieb *c* gegen die Schale *v*, um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen [2]). Die Gase ziehen dann durch Rohr *i* und den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter *c* (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr *g* und Aufsatz *b* zu den Absorptionsapparaten.

Der Deckel *n* besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtungen *rm* und das Thermometer *t*; letzteres ist in $^1/_{20}$-Grade getheilt, so dass man mittels guter Loupe (mit Gradführung) noch $^1/_{100}$ Grad ablesen kann, bei Verwendung der Beckmann'schen Thermometer sogar bis auf $^1/_{1000}$ Grad.

Der Zwischenraum *C* (Fig. 7) ist mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, dann die Fuge zwischen dem Rand von dem Kupfergefäss *B* und Holzgefäss *D* mit Copal- oder Spirituslack geschlossen, so dass keinesfalls Wasser eindringen kann. Wird ferner der Apparat bei Nichtgebrauch trocken aufbewahrt, so ist die Wärmeübertragung sehr gering; beim Apparat des Verf. z. B. für 1° Temperaturdifferenz und Minute 0,0025°. Dieser Werth, wie auch der Wasserwerth des Apparates werden in der früher (J. 1885, 1208) angegebenen Weise oder durch Auswägen bestimmt; letzteres Verfahren ergab z. B.:

---

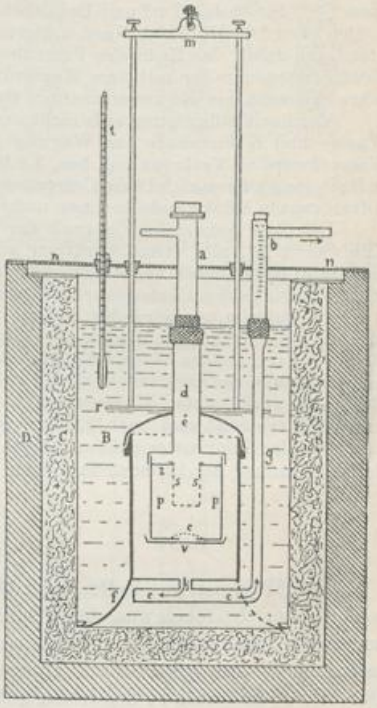
1) Es ist zu bemerken, dass besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so dass ein genaues Abwägen der Proben sehr schwierig ist. Dieser Uebelstand, sowie die Oxydation der Kohlensubstanz wird dadurch gehoben, dass man mit einer kleinen Handwage etwa 1 g der lufttrockenen Probe abwiegt und in 6 bis 8 mm dicke Cylinder presst, welche nun im offenen Wägegläschen im Trockenschrank bei 105 bis 110° getrocknet werden. Das Trocknen wird befördert, wenn man durch das Trockenglas oder (bei mehreren Proben) durch den Trockenschrank gegen Ende des Trocknens langsam trockene Luft leitet. Damit feuchte Proben nicht durch den entweichenden Wasserdampf aus einander getrieben werden, lässt man die Temperatur langsam steigen. (Vgl. S. 9.)

2) Zft. f. angew. Chem. 1892, 542; 1894, 19.

	g	sp. W.	cal. [1])
Calorimetergefäss mit Rührer	916,5	0,095 =	87,1
Silbercalorimeter	278,4	0,056 =	15,6
Platineinsatz, Thermometer u. dgl. . . .			2,3
			105

Mit Wasser wurden dagegen 112 cal. gefunden; die nächste Umgebung des Gefässes *B* ist offenbar etwas mitbetheiligt, so dass man dem durch Auswägen ermittelten Wasserwerth rund 5 cal. zuzählen muss.

Fig. 7.



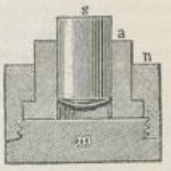
Die Proben werden in Form von 6 bis 10 mm hohen und 12 bis 13 mm dicken Cylindern verwendet. Zu diesem Zwecke werden Holz und Torf vorher durch Raspeln und Stossen zerkleinert, Kohle wird, wie S. 7 angegeben, gepulvert.

Die verwendete Pressform (Fig. 8) ist dem sog. Diamantmörser ähnlich. Auf der kantigen Bodenplatte *m* wird der Stahlring *a* durch die sechskantige Mutter *n* gehalten. Nach Einfüllen der Probe wird der Stempel *s* niedergepresst (eine gute Copirpresse auf eiserner Platte genügt dazu), dann Mutter *n* abgeschraubt [2]), der Theil *a* auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und durch Niederpressen des Stempels *s* die Probe herausgedrückt. Die Probecylinder werden in Wägegläschen (mit Glasstopfen) gebracht; bei der Verwendung werden sie in denselben bei 105 bis 110° getrocknet.

Die Zündung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 mg schweren Kohlensplitters (wofür 12 cal. [3]) abzuziehen sind), oder — genauer — durch Einführen von 2 cc brennenden Wasserstoff (entsprechend 6 cal.), wobei ein kleines 2-Kugelrohr und als Brenner ein einfaches Platinrohr (oder Nickel) von nur 0,5 bis 1 mm Weite verwendet wird. Man kann auch einen elektrischen Zünder verwenden, in dessen Platinspirale zuvor etwa 2 mg Cellulose (aschenfreies Filtrirpapier) geschoben wurde [4]).

Bei genauen Untersuchungen müssen die Verbrennungsproducte untersucht werden. Man lässt daher die aus dem Calorimeter durch Rohransatz *b* (Fig. 7) entweichenden Gase zunächst durch eine Flasche mit Kalilauge gehen, um Geschwindigkeit und Druck derselben beobachten zu können. Es folgt dann ein 3 cm weites und 20 bis 25 cm langes Rohr mit Natronkalk, ein gleiches mit Chlorcalcium, dann ein 15 bis 20 cm langes Verbrennungsrohr mit einer etwa 4 cm langen Schicht Kupferoxyd zwischen zwei grobmaschigen Sieben aus Platin- oder Nickeldraht, oder eine Schicht Platinabfälle, schliesslich ein 2,5 cm weites Chlorcalciumrohr und ein gleiches mit Natronkalk. Nur die beiden letzteren werden vor und nach der Verbrennung gewogen, um die Menge der etwa unvollständig verbrannten Gase zu bestimmen.

Fig. 8.



Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pincette dem gewogenen Trockengläschen ein Pressstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), schiebt es in den Korb *s*, so dass die Vertiefung nach oben kommt, hängt *p* in die tellerartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel [5]) fest auf das Calorimeter, wie die Fig. 7

1) Von Holz und Torf etwa 0,8 g, von Kohle etwa 0,5 g.
2) Platte *m* wird in einen Schraubstock gespannt, *n* mit einem Schraubschlüssel gefasst.
3) cal. = Grammwärmeeinheiten; w = technische Wärmeeinheiten bez. auf 1 k.
4) Zft. f. angew. Chem. 1892, 541; 1894, 19.
5) Unter Verwendung von wenig Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

zeigt und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäss *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung, *b* mit den Absorptionsapparaten verbunden, das erforderliche Kühlwasser in *B* eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht mehr ändert. Nun lässt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft z. B. einen kleinen glühenden Kohlensplitter (1 bis 2 mg) ein (S. 9), schliesst sofort wieder den Aufsatz *a* und verstärkt gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald nach wenigen Secunden das Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, lässt man den Sauerstoff so rasch eintreten, dass in der Minute etwa 4 *l* zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, dass die Verbrennung nachlässt, so mässigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $^1/_3$. Bei Holz, Torf und Braunkohlen dauert die Verbrennung nur etwa eine, bei Steinkohlen etwa $1^1/_2$ Minuten. Nach weiteren 2 Minuten zeigt meist das Thermometer *t* den höchsten Stand und damit das Ende des Versuches. Der Apparat wird aus einander genommen und die Gewichtszunahme der mit dem Kupferoxydrohre verbundenen Chlorcalcium- und Natronkalkrohre bestimmt, um die unverbrannten Gase festzustellen.

Vor der Entflammung entweicht zuweilen eine geringe Menge brennbarer Gase, welche als Wasser und Kohlensäure zur Wägung gelangen. Für 1 mg Wasser sind 3,2 cal. (bez. auf Wasserdampf als Verbrennung, bez. 3,8 bez. auf flüssiges Wasser), für 1 mg Kohlensäure 1,55 cal. in Rechnung zu setzen. Diese Correction lässt sich aber sehr gering halten, bez. ganz vermeiden. Unverbrannte Rückstände kommen nicht vor.

Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1 bis 3° wärmer als das Kühlwasser ist, also etwa 5° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 7 bis 8 *l* Sauerstoff entspricht der dadurch verursachte Wärmeverlust etwa 12 cal., also soviel wie die Zünderkohle gibt. Diese beiden Correctionen gleichen sich daher aus.

Im Calorimeter wird der grösste Theil des gebildeten Wassers verflüssigt. Wird der Brennwerth auf flüssiges Wasser als Verbrennungsproduct berechnet, so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes Wasser 6,1 cal. zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwerth auf Wasserdampf von 20°, so sind für je 10 mg verflüssigtes Wasser 6,1 cal. abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Calorimeter nach der Verbrennung äusserlich trocknet und nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g* wiegt. Nun wird das Calorimeter geöffnet, durch Erwärmen auch innen getrocknet und wieder gewogen. Bei Verwendung der Brennstoffe rechnet man mit Kilogramm, ersetzt daher cal. durch w.

Holz.

Das Holz ist aus Zellen und Gefässen aufgebaut, welche aus Zellstoff, $C_6H_{10}O_5$ (vgl. Papier) bestehen und den Pflanzensaft enthalten. Letzterer besteht ausser Wasser und Aschebestandtheilen (vgl. Potasche) aus verschiedenen organischen Stoffen, welche naturgemäss die verschiedene Zusammensetzung der einzelnen Holzarten bedingen [1]). Der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes beträgt etwa

Hainbuche	18,6	Föhre	39,9
Birke	30,8	Rothbuche	39,7
Traubeneiche	34,7	Erle	41,6
Stieleiche	35,4	Ulme	44,5
Weisstanne	37,1	Fichte	45,2

Lufttrockenes Holz enthält 12 bis 20 Proc. Wasser. Das Wasser vermindert den Brennwerth des Holzes nicht nur dadurch, dass die gleiche Menge weniger brennbare Stoffe enthält, sondern auch dadurch, dass das Wasser verdampft werden muss. Würde z. B. das unten erwähnte Eichenholz von 4421 w Brennwerth mit 30 Proc. Wasser verbrannt, so wäre der Brennwerth, bezogen auf Wasserdampf von 20°, nur 2914 w; lufttrockenes Holz gibt etwa 3600 w (vgl. S. 8). Brennholz wird nach sog. Raummetern (Stère) verkauft, d. h. nach Cubikmeter Raum, welcher mit Holzscheiten ausgesetzt ist, also einschliesslich der Hohlräume; bei Stammholz rechnet man etwa $^3/_4$ Derbgehalt.

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 413.

	Holzart	Zusammensetzung bei 115°				
		Kohlenstoff Proc.	Wasserstoff Proc.	Stickstoff Proc.	Sauerstoff Proc.	Asche Proc.
nach Gottlieb	Eiche	50,22	5,99	0,09	43,42	0,28
	Esche	49,77	6,26	0,07	43,37	0,53
	Hagebuche . . .	49,48	6,17	0,06	43,77	0,52
	Buche, 130jährig .	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44
	„ 60 „ .	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54
	Birke	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
	Tanne	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
	Fichte	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37
	Eiche (nach Fischer) .	49,84	5,83	0,10	43,84	0,38

Eine Brennwerthbestimmung der letzten Probe ergab 4421 w; die Dulong'sche Formel würde nur 3827 ergeben haben (J. 1893, 5).

Wird Holz über 150° erhitzt, so wird dasselbe entgast (vgl. S. 31), es entweichen Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, dann Methylalkohol, Essigsäure u. dgl., während die zurückbleibende Kohle mit steigender Temperatur kohlenstoffreicher wird. So fand Violette beim Erhitzen von Faulbaumholz:

Nr.	Verkohlungs-Temperatur	Zusammensetzung des Verkohlungs-Productes in Proc.			
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
1	150°	47,51	6,12	46,29	0,18
2	200°	51,82	3,99	43,96	0,23
3	270°	70,45	4,64	24,19	0,85
4	350°	76,64	4,14	18,44	0,61
5	Schmelzpunkt des Antimons .	81,64	1,96	15,24	1,16
6	„ „ Silbers . .	81,97	2,30	14,15	1,60
7	„ „ Kupfers . .	83,29	1,70	13,79	1,22
8	„ „ Goldes . .	88,14	1,41	9,26	1,20
9	„ „ Stahles . .	90,81	1,58	6,49	1,15
10	„ „ Eisens . .	94,57	0,74	3,84	1,66
11	„ „ Platins . .	96,52	0,62	0,94	1,94

Die Proben Nr. 1 und 2 sind noch sehr fest und unausgebrannt, indem bei diesen Temperaturen erst die Zersetzung beginnt. Nr. 3 ist Rothkohle, welche, bei obiger Temperatur erzeugt, zerreiblich zu werden beginnt und sehr leicht (300°) entzündlich ist, Nr. 4 und alle folgenden sind Schwarzkohle. Nr. 6 bis 10 sind sehr schwarz, dicht, fest und schwer entzündlich. Nr. 11 ist so fest und hart, dass sie sich schwer zerbrechen lässt, und auf Stein fallen gelassen, einen metallischen Klang gibt. Dieselbe ist sehr schwer entzündlich und verbrennlich, so dass sie nur bei unmittelbarer Berührung mit einer Flamme zu brennen beginnt und sofort verlischt, wenn man sie aus dem Feuer nimmt.

Wo es nicht auf die Verwerthung der Destillationsprodukte ankommt, geschieht die Verkohlung[1]) in Meilern, sonst meist in Retorten.

1) Die Bildung der brenzlichen Holzsäure oder des Holzessigs bei der trockenen Destillation des Holzes beschreibt schon Glauber in seinem Werke Miraculum mundi 1658. Die ersten grösseren Holzverkohlungsöfen wurden aber erst im J. 1819 zu Hausach in Baden in Betrieb gesetzt, jedoch wenige Jahre später wieder aufgegeben, da die wesentlich durch die Spiritussteuer bedingten Preisverhältnisse der Essigsäure und die namentlich für Deutschland wichtige Verwendung des im J. 1812 von Taylor im Holzessig aufgefundenen Methylalkoholes in der Theerfarbenindustrie erst in neuerer Zeit eine günstigere Verwerthung der Destillationsproducte ermöglicht haben.

Ein Meiler ist ein aus grösseren Holzstücken zusammengeschichteter Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenlösche (Kohlenstaub mit Erde gemengt) versehen ist. Die Holzscheite werden entweder fast senkrecht gegen die Axe des Meilers geneigt, oder man legt sie wagrecht, in radialer Richtung von der Axe auslaufend. Im ersten Falle heisst ein Meiler ein stehender, im anderen Falle ein liegender Meiler. Die Axe des Meilers wird Quandel genannt.

Ein wälscher oder italienischer Meiler (Fig. 9) hat als Quandel einen aus drei oder vier Stangen bestehenden Quandelschacht, in welchem die Stangen durch Holzstäbe *n* auseinandergehalten werden, und besteht aus zwei oder drei Holzschichten.

Beim slavischen Meiler (Fig. 10) besteht der Quandel aus einem eingerammten Pfahl. Der Meiler wird durch die Zündgasse *b* entzündet.

Fig. 9.

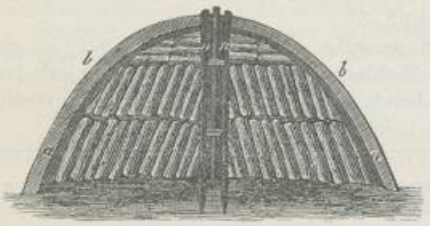


Fig. 10.

Die liegenden Meiler bekommen im Aeusseren die Gestalt der stehenden Meiler; die Scheite aber werden wagerecht und radial in ein oder zwei concentrische Lagen eingelegt; die äussere Fläche wird parallel mit dem innern Holzkerne gemacht, welchen man zunächst um den Quandel herum in Gestalt eines Kegels aus aufrechtstehenden Scheiten errichtet. Der Quandel ist entweder Quandelschacht oder Quandelpfahl mit Zündgasse. Der gerichtete Meiler wird mit einer Decke von Erde versehen.

Bei dem eigentlichen Kohlenbrennen sind zu unterscheiden: 1) das Schwitzen oder Abblähen, 2) das Treiben, 3) das Zubrennen des Meilers. Durch die Ausbreitung des Feuers im Meiler entwickeln sich Wasserdämpfe, gemengt mit Producten der trocknen Destillation des Holzes, welche sich an den kälteren Stellen des Meilers zum Theil verdichten und eine Durchnässung, ein Schwitzen derselben bewirken. Während des Schwitzens ist der Meiler dadurch gefährdet, dass in seinem Innern durch Mischen von Kohlenwasserstoffen mit atmosphärischer Luft sich knallgasähnliche Gemische bilden können, welche durch ihre Explosion ein stellenweises Abwerfen der Decke, selbst ein Fortschleudern der Holzmasse bewirken können. Theils durch das Verbrennen eines Theiles des Holzes, theils durch das Schwinden der Holzmasse als Folge der durch das Austrocknen und Verkohlen bewirkten Volumenverminderung, entstehen im Meiler hohle Räume (das Hohlbrennen), welche sorgfältig ausgefüllt werden müssen. Sobald die am Fusse des Meilers austretenden Dämpfe eine hellere Farbe zeigen, beginnt die Periode des Treibens. Der Zutritt der Luft muss jetzt verringert, die locker gewordene Decke überall wieder an das Holz angeschlagen werden. Nach etwa 4 Tagen ist der grösste Theil des Holzes verkohlt. Das Feuer muss nun so geleitet werden, dass es von der Haube aus abwärts und vom Kerne gegen den Meilerumfang zu gehe. Wird der Rauch der Zuglöcher hell und blau, so ist dies ein Zeichen der Gare; die Löcher müssen dann geschlossen werden. Nachdem das Garen des Meilers überall erfolgt ist, bleibt er etwa 24 Stunden lang zugedeckt und gegen den Luftzutritt geschützt zum Abkühlen stehen; darauf wird der Meiler abgeputzt und gelöscht.

Die Verkohlung des Holzes in Haufen oder in liegenden Werken wird im südlichen Deutschland, in Russland und Schweden angewendet. Die Meilerstätte bildet ein rechtwinkliges längliches Viereck, dessen vordere und hintere Seiten kürzer sind, als die beiden anderen. Von vorn nach hinten steigt die Stätte etwas, und die beiden langen Seiten werden durch eine Reihe senkrecht stehender, starker hölzerner Pfähle

dergestalt begrenzt, dass beide Reihen parallel laufen. Fig. 11 und 12 zeigen einen gerichteten Haufen und zwar Fig. 11 in Ansicht und Fig. 12 im Durchschnitte. Der Meiler wird umgeben durch Pfähle *a* mit Schindeln, die Löschdecke *h*, und hat einen am Fussende befindlichen, für das Anzünden aufgesparten Raum *b*. In dem Maasse, als das Feuer vorrückt, werden die vorn erzeugten Kohlen schon gezogen.

Fig. 11.

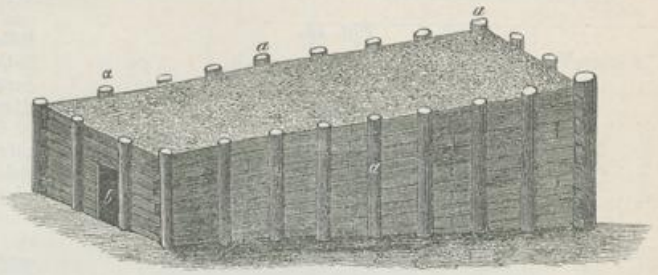
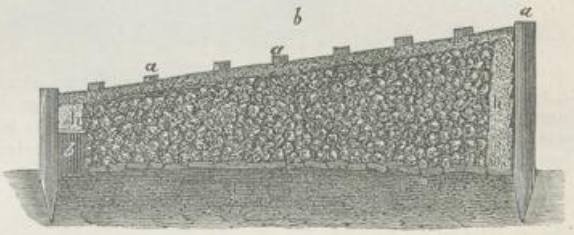


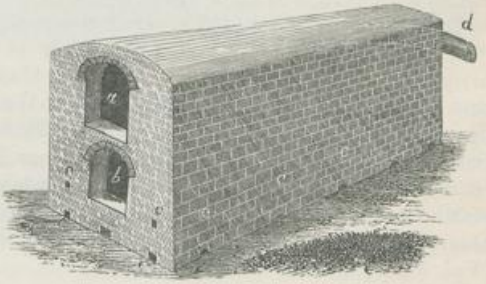
Fig. 12.



Die Meileröfen sind als feststehende und gemauerte Meiler zu betrachten. Das Holz wird entweder durch die Oeffnung *a* (Fig. 13) oder durch die Thüre *b* eingeführt; von der Thüre bis in die Mitte der Sohle geht die Zündgasse. Mit Ausnahme eines geringen Theiles der Thüröffnung und des Loches *a* werden alle Oeffnungen vermauert und erst bei dem Kohlenziehen wieder geöffnet. Nachdem das Holz genügend in Brand gerathen ist, werden *b* und *a* verschlossen. Die an dem oberen Ende des Meilerofens befindlichen kleinen Oeffnungen entsprechen den Rauchlöchern des Meilers. Bei dem Fig. 14 abgebildeten länglichen Meilerofen dienen die beiden Thüröffnungen *a* und *b* zum Eintragen des Holzes, *b* ausserdem auch zum Kohlenziehen, die Oeffnungen befinden sich bei *c* und durch das eiserne Rohr *d* werden die flüchtigen Produkte in einen Kühler geleitet. Während der Verkühlung sind *a* und *b* verschlossen. Der Theer sammelt sich grösstentheils auf der Ofensohle und fliesst in einen passenden Behälter. Unter der gewölbten Thüröffnung *b* befindet sich eine kleine Oeffnung, welche als Mündung der Zündgasse dient.

Fig. 13.

Fig. 14.

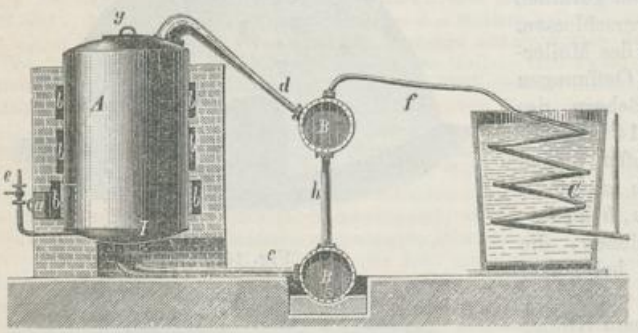


Zur Gewinnung von Theer wählt man in Russland nach der von Hessel (1861) gegebenen Beschreibung Stammkienholz und Wurzelholz von absterbenden Bäumen, welches mit der Hacke in Stücke gespalten und zum Aufbauen des Meilers benutzt wird. Die Meilerstätte (Fig. 15) ist trichterförmig und in der Mitte mit einer Einsenkung versehen; die ganze Fläche ist mit einem Thonanstrich überkleidet und mit Dachschindeln belegt, über welche der Theer der Mitte zufliesst, von wo aus er durch eine Röhre in ein im Boden befindliches Gewölbe in ein untergestelltes Gefäss abläuft. Das Kienholz wird in diesen Meilern in 6 bis 8 Lagen übereinander aufgestellt, mit Stroh u. dgl. bedeckt und hierauf mit Sand oder Erde überschüttet. Man zündet denselben an 40 bis 50 Oeffnungen an und verschüttet diese Oeffnungen mit Sand, sobald sich das Feuer im ganzen Meiler nach obenhin fortgepflanzt. Das Schwelen dauert 3 bis 4 Wochen. In Russland erhält man aus 100 Th. Kienholz 17,6 Th. Theer und 23,3 Th. Kohle. — In Niederösterreich wird (nach Thenius) der Holztheer auf ähnliche Weise durch Meilerverkohlung zum grossen Theile aus solchem Holze der Schwarzföhre gewonnen, welches wenig oder gar keinen Terpentin mehr gibt. In Böhmen dagegen verwendet man zum Holztheer harzreiche Hölzer, namentlich Wurzelstöcke, welche viel Harztheile enthalten.

Fig. 15.

Seit dem Jahre 1853 wendet man in Russland auch die in Schweden üblichen sog. Thermokessel an. Nach Hessel besteht ein solcher Kessel *A* (Fig. 16) aus sarkem Eisenblech und fasst ungefähr 8 cbm. Die Beschickung geschieht durch das Mannloch *g*. Die Heizung geht aus der Feuerung *a* mit Hülfe der Züge *b* um die Seitenwände. Um das Holz schnell auf 100° zu bringen, leitet man durch das Rohr *e* einen Dampfstrom in den Kessel. Der schon im Kessel sich ansammelnde Theer läuft durch das Rohr *c* nach der Sammeltonne *B*, während die Theerdämpfe durch *d* in den Sammler B^1 gelangen; was sich hier verdichtet, läuft durch *h* nach *B*, das dampfförmig Gebliebene wird in dem Kühlapparate *C* verflüssigt. Die brennbaren Gase, welche jedoch nach Untersuchung des Verf. (J. 1880, 417) nur geringen Brennwerth haben, werden in die Kesselfeuerung geführt. Ausser Theer erhält man bei Beginn der Destillation noch Terpentinöl, Holzessig oder Holzgeist. Die zurückbleibenden Kohlen, die man unter Anwendung von Wasserdämpfen löscht, entfernt man aus dem Kessel durch die Oeffnung *a*. — In Deutschland verwendet man meist liegende eiserne Retorten. (Vgl. Methylalkohol und Holzessig.)

Fig. 16.



Ueber die Gewichts- und Volumenveränderungen des Holzes beim Trocknen und Verkohlen hat Frey (J. 1883, 1195) Versuche ausgeführt.

Holzart	Grün	Sommer-trocken	Aus-getrocknet		Dürr		Verkohlt		Procentische Schwindung								
									Aus-getrocknet			Dürr			Verkohlt		
	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust Proc.	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust Proc.	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust Proc.	Achsial	Radial	Gesammt	Achsial	Radial	Gesammt	Achsial	Radial	Gesammt
Eiche . .	1,0745	0,9852	0,804	29,1	0,766	38,2	0,387	76,7	0,0	3,1	6,1	0,2	6,8	13,3	6	17	35,2
Esche . .	0,8785	0,8304	0,771	19,6	0,746	29,1	0,371	77,9	0,0	4,3	8,4	0,0	8,6	16,5	7	25	47,7
Buche . .	1,0288	0,8160	0,747	33,5	0,700	41,7	0,319	82,3	0,0	4,3	8,4	0,0	7,5	14,4	6,5	22	43,1
Kiefer . .	0,8734	0,7828	0,678	27,6	0,662	37,7	0,351	80,1	0,0	3,4	6,7	0,2	6,9	13,5	9	26,5	50,8
Ulme . .	0,9166	0,7502	0,635	35,5	0,595	42,6	0,284	81,9	0,3	3,4	7,0	0,1	5,9	11,5	9	20	41,4
Eibe . .	0,9030	0,7106	0,696	24,6	0,642	35,3	0,262	76,2	0,0	1,1	2,1	0,5	4,3	8,9	10,5	8	19,6
Ahorn . .	0,9210	0,7044	0,637	33,1	0,604	40,3	0,247	81,4	0,0	1,7	3,4	0,0	4,5	8,9	8,5	13	30,7
Aspe . .	0,8809	0,6398	0,515	46,1	0,463	54	0,179	86,3	0,4	3,8	7,8	0,3	6,1	12,1	7	15	32,8
Lärche .	0,7633	0,6112	0,607	27,3	0,560	34,3	0,238	77,1	0,2	3,4	6,9	0,4	5,2	10,5	8,5	10,5	26,7
Weisstanne	0,8041	0,5878	0,529	37,3	0,510	43,8	0,214	81	0,0	2,3	4,6	0,4	5,7	11,4	10	11	28,7
Linde . .	0,7690	0,5810	0,505	41,6	0,484	47,7	0,240	84,1	0,0	5,7	11,1	0,1	8,8	16,9	8	25,5	48,9
Fichte .	0,5266	0,4931	0,487	13,1	0,457	23,1	0,193	73,3	0,0	3,1	6,1	0,3	5,7	11,3	9	10,5	27,1

Die Versuche wurden mit Würfeln aus 75- bis 100jährigen Stämmen ausgeführt. Zur Herstellung des Zustandes „dürr" wurden zuerst Versuche vorgenommen, das Holz chemisch trocken herzustellen. Da dies misslang, so brachte man die Würfel Anfangs Mai in den Darrraum der Parquettenfabrik am Sulgenbach bei Bern. Die Resultate dieser durch 2 Monate fortgesetzten Darrung bei allmählich steigender Temperatur, welche in den letzten 14 Tagen bis 100° betrug, wurden an Ort und Stelle durch Messungen und Wägungen festgestellt. Zur Verkohlung bediente man sich der Apparate der Pulverfabrik in Worblaufen. Die Würfel wurden in eingemauerten Retorten verkohlt und nach vollendeter Verkohlung und Abkühlung an Ort und Stelle gemessen und gewogen.

Die Ausbeute verschiedener Holzarten bei der trockenen Destillation bestimmte Senff (J. 1885, 433) mit einer gusseisernen Retorte von 60 cm Länge und 20 cm Durchmesser. Die Holzproben waren lufttrocken. Um die Ausbeuten bei langsamer und schneller Destillation festzustellen, wurde entweder die Retorte erst nach dem Beschicken und Schliessen angeheizt und während der Destillation ein kleines Feuer unterhalten, oder das Holz wurde in die glühende Retorte geschoben, diese rasch geschlossen und kräftig gefeuert. Bei 4 bis 6 k Holz dauerte die langsame Verkohlung etwa 6, die schnelle nur etwa 3 Stunden. Nach beendigter Destillation blieb die Retorte bis zu völligem Erkalten geschlossen. Sofort nach dem Oeffnen wurde die rückständige Holzkohle gewogen und nach mehrwöchentlichem Lagern in gewöhnlicher Zimmerluft ihre Gewichtszunahme festgestellt. Von dem Destillate wurden Theer und Rohessig durch Scheidetrichter getrennt; die Gasmenge ergibt sich aus dem Verluste. Da die Menge des gebildeten Holzgeistes nicht wohl zu bestimmen war, diese auch bekanntlich meist der der Essigsäure entspricht, so sind die Versuchsergebnisse nach der Ausbeute an wasserfreier Essigsäure bei langsamer Verkohlung geordnet. 100 k lufttrockenes Holz gaben, langsam (l) bez. schnell (s) verkohlt, die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen.

Holzsorte		Gesammt-destillat	Theer	Rohessig		Wasser-freie Säure	Holzkohle		Unconden-sirte Gase
					Säure		Gesammt	Gewichts-zunahme	
		k	k	k	Proc.	k	k	Proc.	k
Carpinus Betulus L.	l	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	s	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
Alnus glutinosa Gaertn.	l	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
geschält	s	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13
Betula alba L.	l	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	s	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
Fagus silvatica L.	l	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	s	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,75
Populus tremula L.	l	47,44	6,90	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,09
	s	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	—	32,31
Quercus Robur L.	l	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	s	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
Pinus Larix L.	l	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	s	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
Pinus Abies L.	l	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,78
	s	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41

Die Ausbeuten an Rohessig, Theer und Kohle sind somit bei den verschiedenen Hölzern nicht wesentlich verschieden, wohl aber der procentische Säuregehalt des gewonnenen Rohessigs und damit der Gewinn an wasserfreier Säure. Laubhölzer geben grössere Ausbeute als Nadelhölzer, Stammholz mehr als Astholz, Holz mehr als Rinde, gesundes Holz mehr als krankes. Bei schneller Verkohlung entstehen mehr Gase auf Kosten der Ausbeute an Destillat und Holzkohle. (Vgl. Methylalkohol und Holzessig.)

Torf.

Torf[1]) findet sich in bauwürdigen Mengen nur in der gemässigten Zone. In Deutschland finden sich bauwürdige Torflager besonders in den Provinzen Hannover (die Emsmoore umfassen fast 3000 qkm), Schleswig-Holstein, Pommern, Brandenburg, Posen, Preussen, Westfalen, ferner in Oldenburg, Bayern, Württemberg, Baden. Besonders reich an Torfmooren sind Irland, Schottland, Norwegen und Schweden, das westliche und östliche Russland, Holland, das nordwestliche Frankreich und ein Theil der Schweiz.

Torf bildet sich durch Zersetzung der verschiedensten Pflanzen in Gegenwart von Wasser bei mittlerer Temperatur. Man unterscheidet: Moos-, Haide-, Schilf-, Gras-, Holz-Torf; je nach dem Grade seiner Zersetzung und nach der Tiefe der Schichten, aus denen er stammt, bezeichnet man ihn als amorphen Torf, Speck- oder Pechtorf, wenn in den unteren Schichten des Lagers die Zersetzung der Pflanzen bis zur Vernichtung der Structur vorgeschritten ist, so dass die Schnittfläche des Torfes glänzend erscheint; als Fasertorf, Rasen- oder Moostorf, wenn die Structur der Pflanzenreste in ihm noch deutlich erkennbar ist; er besteht dann in seiner ganzen Masse aus einem lockeren, filzartigen Gewebe von hellerer Farbe, dessen specifisches Gewicht leichter ist als das des Pechtorfes; Torf von solcher Beschaffenheit findet sich namentlich in den oberen Schichten des Lagers.

1) Ausführlich in Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 429.

Der Wassergehalt des frischen Torfes ist sehr hoch, der des lufttrockenen meist 15 bis 20 Proc., der Aschengehalt beträgt 2 bis 20 Proc.; Torf mit erheblich höherem Aschengehalt lohnt nicht mehr die Gewinnung. Folgende Analysen zeigen beispielsweise die Zusammensetzung des Torfes.

Torfanalysen (Trockensubstanz)	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Analytiker
Dichter Torf von Bremen	57,84	5,85	32,76	0,95	2,60	Breuninger
Desgleichen	57,03	5,56	34,15	1,67	1,57	
Grunewald	49,88	6,50	42,42	1,16	3,72	Websky
Harz	50,86	5,80	42,70	0,77	0,57	
Desgleichen	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	
Linum	59,47	6,52	31,51	2,51	18,53	
Hundsmühl	59,70	5,70	33,04	1,66	2,92	
Bayern, Presstorf	55,60	5,87	32,70	0,85	4,98	R. Wagner
Baden	50,37	5,60	32,56	2,62	9,21	Petersen
Gifhorn, Presstorf	56,02	5,57	34,60	1,11	2,70	Fischer

Letztere Probe ergab einen Brennwerth von 5430 w (bez. auf fl. Wasser), während die Dulong'sche Formel nur 4953 w ergeben hätte.

Der in gewöhnlicher Weise gewonnene Torf ist ein minderwerthiger Brennstoff, weil er im Verhältniss zu seinem Brennwerthe einen sehr grossen Raum einnimmt. Dieser Uebelstand ist allerdings wesentlich gemindert durch das Pressen des Torfes, wodurch aber wieder der Preis so erhöht wird, dass Torf wesentlich nur in den Gegenden verwendet werden kann, wo er gewonnen wird. Auch die durch Verkohlung in geschlossenen Behältern hergestellte Torfkohle hat nur beschränkte Anwendung gefunden, weil sie zu weich ist. Die trockene Destillation des Torfes zur Gewinnung von Paraffin und Solaröl wird wegen des Preisrückganges dieser Stoffe kaum noch vortheilhaft sein. Dasselbe gilt von dem Vorschlage, den Torf auf Ammoniak zu verarbeiten. Eine beschränkte Anwendung findet der lose Torf zur Herstellung von Pappe, während die Verarbeitung desselben zu Torfstreu einen bedeutenden Umfang angenommen hat.

Mineralkohlen.

Man unterscheidet meist Braunkohlen und Steinkohlen, obgleich eine strenge Trennung beider nicht möglich ist [1]). Fossile Kohlen, welche geologisch jünger sind als die Kreideformation, bezeichnet man als Braunkohlen, ältere als Steinkohlen. Da der Stickstoffgehalt der Steinkohlen meist grösser ist als der der Braunkohlen, so liefern letztere beim Erhitzen in einem Probirglase meist Dämpfe, welche durch vorherrschende Essigsäure sauer reagiren, während bei gleicher Behandlung von Steinkohle, durch vorwaltendes Ammoniak und durch Ammoniakbasen (Anilin, Lepidin u. dgl.) ammoniakalisch reagirende Dämpfe sich bilden; Steinkohle mit Kalilauge erhitzt lässt die Flüssigkeit farblos, Braunkohle färbt sie meist durch Bildung von Kaliumhumat (und vielleicht auch Phlobaphen) braun. Ferner entsteht bei der Einwir-

1) Mineralkohlen sind zwar schon sehr lange bekannt; in Deutschland wurden Steinkohlen bereits im 12. Jahrhundert als Brennstoff verwendet, Braunkohlen im 16. Jahrhundert, doch war bis Anfang dieses Jahrhunderts die Verwendung von Mineralkohlen nur unbedeutend. — Ausführlich in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 457.

kung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohlen Brenzcatechin. Alle derartige Proben sind aber unzuverlässig; über die Constitution der Kohlen wissen wir noch nichts [1]).

Die Mineralkohlen sind, entsprechend der Torfbildung, durch langsame Zersetzung verschiedener Pflanzenreste unter Wasser entstanden. Auf die verschiedenen Theorien hierüber sei verwiesen [2]).

Die Braunkohlen unterscheidet man je nach dem Zersetzungsgrad in 1. Lignit, hellbraune faserige Braunkohle mit noch deutlicher Holzstructur; — 2. erdige Braunkohle, braune erdige Masse, theils in Stücken, theils zerfallen; hierzu gehört auch die Schmelzkohle und die sog. Kölnische Umbra; — 3. Pechkohle, schwarz mit muschligem Bruch. Die Pechkohle mit glänzendem Bruch (Gagat oder Jet) wird zu Schmucksachen verarbeitet.

Folgende Analysen mögen als Beispiele dienen:

Braunkohlen von	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Wasser	Asche	Analytiker
Uslar	30,04	2,10	14,80	0,76	1,12	50,12	1,06	F. Fischer
Hangelsberg bei Berlin	31,71	2,09	10,05	0,62	0,60	49,89	4,04	
Webau	61,38	6,03	13,41	0,50	0,37	—	8,31	
Bauersberg, hell Lignit	60,44	5,30	22,01	Spur	0,86	10,74	0,65	Klinger und Reichardt
Antonstolln (Bayern)	34,80	3,00	20,70	2,40	3,80	22,40	12,90	
Roth „	39,10	2,75	8,25	0,90	6,50	23,50	19,00	
Bauersberg „	34,10	2,74	15,41	Spur	1,91	15,44	30,44	
Balkenstein „ Pechkohle	75,10	4,30	18,80	—	—	2,70	1,10	
Hillenberg „ „	74,00	3,35	17,75	—	1,10	1,80	2,00	
Antonstolln „ „	72,45	3,80	13,73	—	1,50	3,00	5,55	

Die Zusammensetzung der Braunkohlen — und damit auch der Brennwerth — schwankt demnach sehr bedeutend.

Von Steinkohlenanalysen [3]) mögen folgende als Beispiele dienen:

	Steinkohle	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Analytiker
Ruhrkohlen	Sälzer und Neuack, I	79,63	4,08	1,22	4,43	0,88	6,76	3,00	F. Fischer
	Hansa	80,18	5,29	0,61	8,10	0,52	4,22	1,08	
	Germania	80,91	3,11	0,91	7,14	0,51	7,42	—	
	Unser Fritz I	76,36	4,39	1,69	8,15	1,42	8,05	—	
	„ „ II	83,15	4,84	1,32	8,74	0,42	1,53	—	
Saarkohlen, Duttweiler		83,63	5,19	0,60	9,06	—	1,52	—	—
Deister		67,41	4,37	1,36	8,28	2,34	16,24	—	Fischer
Schlesien	Königshütte, Förderk.	60,27	3,27	0,68	10,72	1,22	20,83	4,23	Schwackhöfer
	„ Nuss	73,36	4,32	1,10	10,22	0,41	5,44	5,56	
	Paulusgrube, Würfel	75,39	4,27	0,97	11,77	0,52	3,12	4,48	
	Morgenroth, Nuss	69,28	3,83	1,05	13,18	0,60	3,93	8,73	
	Waldenburg, „	75,28	4,27	0,93	8,98	0,90	8,39	2,15	
Bayern	Eschelbach	82,04	4,34	2,32	11,30	1,60	8,32	—	Schafhäutel
	Miesbach	73,06	4,90	1,76	20,32	5,36	1,08	—	
	„	72,77	6,38	1,41	20,92	4,44	1,12	—	

1) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 525.
2) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 564.
3) Zahlreiche Analysen sind zusammengestellt in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 502 bis 517.

Demnach ist auch der Werth der Steinkohle sehr verschieden und sollte häufig controlirt werden (S. 9).

Als verschiedene Arten der Steinkohlen unterschied Hilt (J. 1873) nach der Koksausbeute (S. 7):

Koksausbeute	
52,6 bis 55,5 Proc.	1. Gasreiche Sandkohlen,
55,5 „ 60,0 „	2. Gasreiche (junge) Sinterkohlen,
60,0 „ 66,6 „	3. Backende Gaskohlen,
66,6 „ 84,6 „	4. Backkohlen,
84,6 „ 90,0 „	5. Gasarme (alte) Sinterkohlen,
über 90,0 „	6. Magere anthracit. Kohlen.

Zu beachten ist auch die Beschaffenheit der Koksprobe (S. 7).

Als Anthracite bezeichnet man tiefschwarze Steinkohlen, welche wegen des geringen Gehaltes an Wasserstoff mit sehr wenig leuchtender kurzer Flamme brennen und nicht im Feuer erweichen; folgende Analysen als Beispiele:

	Anthracite	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Analytiker
Piesberg bei Osnabrück	Förderkohlen	75,41	1,51	0,42	1,82	4,14	16,70	—	F. Fischer
	Hasestollen, weiche Stückkohlen	86,92	1,83	1,66		2,08	3,73	3,87	Kämper
	Hasestollen, harte Stückkohlen	84,95	1,90	0,59		3,72	5,40	3,44	
	Hasestollen, Förderkohlen	71,65	1,56	0,93		6,09	16,32	3,45	
Wales	Ponticats	91,16	3,11	0,91	2,74	0,86	1,12	—	Lecornu
	Timber Flötz	93,00	3,08	0,54	1,67	0,68	1,03	—	
	Jones & Co.	91,44	3,46	0,21	2,58	0,79	1,52	—	

Folgende Analysen westfälischer sog. Esskohlen verglichen mit Nixon's Steam Navigation coal, welche in der deutschen und englischen Marine als Normalkohle bei Ermittelungen über die Leistungen der Schiffe und Maschinen verwendet wird, als Beispiele:

	Asche	Schwefel	Wasser- und aschenfrei			
			C	H	O + N	Koksausbeute aschenfrei
Nixon's Steam Navigation coal	2,78	0,10	92,71	4,26	3,03	90,3
Zeche Ringeltaube bei Annen, Flötz II	1,56	0,18	91,14	4,87	3,99	85,0
Zeche Ringeltaube, Flötz III	1,54	0,24	90,57	4,46	4,97	88,2
Zeche Bickefeld	3,94	1,45	91,99	4,27	3,74	86,4

Cannelkohle (Parrotkohle) brennt an der Flamme entzündet wie ein Licht (candle); wegen ihres hohen Wasserstoffgehaltes gibt sie hohe Gasausbeute. Sie hat meist ein festes gleichmässiges Gefüge und muscheligen Bruch. Sog. Stellarit wirft beim Brennen Funken aus. Eine Abart der Cannelkohle ist die Bogheadkohle[1]), welche besonders bei Torban-Hill bei Bathgate (Edinburg) vorkommt, und besonders als Gaskohle verwendet wird. Folgende Analysen als Beispiele:

1) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 522.

	C	H	O	N	S	Asche
Schottische Bogheadkohle .	61,04	9,22	4,40	0,77	3,25	24,23
Cannelkohle	68,13	6,49	2,99	2,27	2,47	12,13
Torbanit	66,00	8,58	5,83	0,55	0,70	21,18
Stellarit	80,96	10,15	0,68	5,58	—	8,21

Wie es nach der überaus verschiedenen Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kohlen schon erwartet werden konnte, verhalten sich die Kohlen dem Einflusse der Luft gegenüber sehr verschieden. Einige erwärmen sich rasch und neigen zur Selbstentzündung[1]), andere verlieren beim Lagern mehr oder weniger stark an Brennwerth, andere wieder verändern sich an der Luft nur sehr wenig und zeigen keine Selbstentzündung. Jede Kohle, welche gelagert oder verschifft werden soll, sollte daher vorher untersucht werden, ob sie leicht Gase entwickelt oder Sauerstoff aufnimmt.

In den wichtigsten Kohlen führenden Staaten betrug die Kohlenförderung in Millionen Tonnen (à 1000 k):

	Steinkohle						Braunkohle			
	1850	1860	1870	1880	1890	1895	1860	1880	1890	1895
Deutschland	5	14	26	47	70	80	5	12	19	25
Oesterreich	1	2	4	6	9	10	2	9	15	18
Belgien	6	10	14	17	20	19	—	—	—	—
Frankreich	4	8	13	19	25	28	—	—	—	1/2
Russland	—	—	1	3	6	8	—	—	—	—
Grossbritanien	46	86	112	149	184	192	—	—	—	—
Vereinigte Staaten Amerikas .	6	15	36	—	140	172	—	—	—	1

Bei dieser gewaltigen Steigerung der Kohlenproduction ist die Frage nach der Erschöpfung der Kohlenvorräthe der Erde wohl gerechtfertigt. Folgende Zusammenstellung zeigt die betreffenden Schätzungen[2]):

	Kohlenvorräthe in Millionen Tonnen		Voraussichtliche Erschöpfung in Jahren
	bis 1000 m Tiefe	über 1000 m Tiefe	
Ruhrbecken	18 121	11 888	900
Saarbecken	12 134	6 575	800
Aachen	1 071	116	800
Oberschlesien	43 847	—	700
Niederschlesien	909	26	250
Sachsen	400	—	100
Oesterreich	17 000		500
Frankreich	24 000		500
Belgien	15 000		700
Grossbritannien	195 000		200 bis 600
Nordamerika	680 000		650

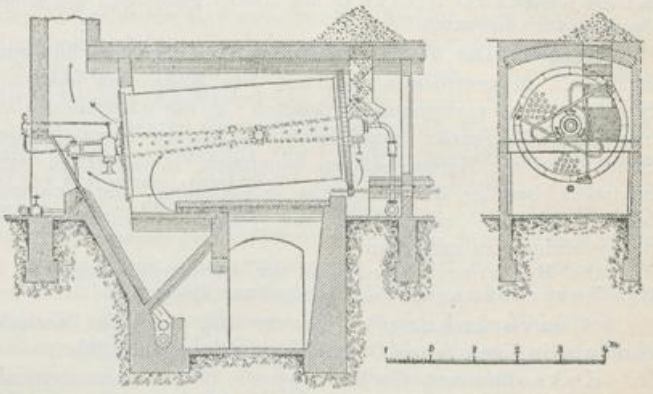
1) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 584.
2) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 495.

Wenn demnach auch noch gewaltige Kohlenvorräthe vorhanden sind, so ist doch sehr zu bedenken, dass die Kohlenvorräthe der heutigen Culturstaaten in 200 bis 800 Jahren erschöpft sein werden [1]). Dass selbst die heutige, geschweige denn eine gesteigerte Cultur unmöglich zu erhalten ist, wenn kein Ersatz für diese Energievorräthe geschaffen wird, bedarf keines Beweises. Jedenfalls haben wir alle Ursache, mit unseren Kohlen sparsamer zu sein, als dieses jetzt vielfach der Fall ist.

Presskohlen. Da die Braunkohlengruben meist nur 15 bis 25 Proc. Stückkohlen liefern, die Feinkohle aber als minderwerthiger Brennstoff nur für die nächste Umgebung der Grube in Frage kommt, daher grösstentheils in der Grube zurückgelassen oder auf die Halde geworfen werden musste, so mischte man schon von Alters her, besonders in der Provinz Sachsen, einen Theil dieser abfallenden Klarkohlen mit Wasser, zuweilen auch unter Zusatz von etwas Lehm, und formte mit der Hand zu ziegelsteinähnlichen Stücken (Braunkohlenziegel) oder in der Rheinprovinz zu blumentopfähnlichen, sog. „Klüten". Allmählich ging man zum Maschinenbetrieb über, indem man das Braunkohlenklein in Ziegelmaschinen formte und an der Luft trocknete. Diese Nasspresssteine sind aber noch mangelhaft. Werthvoller sind die sog. Darrpresskohlen oder Briketts. Die Kohle wird zunächst bis auf etwa 15 Proc. Wassergehalt getrocknet, dann gepresst [2]). Zum Trocknen werden besonders Dampftelleröfen verwendet, ferner Röhrentrockenöfen.

Der Röhrentrockenofen von Schulz (Fig. 17 und 18) ist ein runder Cylinder, in welchem eine grössere Anzahl kleinerer Röhren angebracht ist, also eigentlich ein Röhrenkessel. Er liegt schräg geneigt und wird um seine Längsachse gedreht. Die Achsen bilden zwei nach der Mitte sich verjüngende und daselbst mit einander verbundene Zapfen, die hohl und deren Mantelflächen durchlöchert sind. Der zum Trocknen nöthige Dampf, Ablassdampf von den Maschinen, wird in den oberen Zapfen eingelassen und strömt, nachdem er durch die in den Zapfen angebrachten Löcher die Röhren umspült hat, durch den unteren Zapfen aus. An der höher liegenden Stirnwand des Apparates ist ein Rumpf angebracht, aus welchem die Kohlen in die Röhren fallen, in Folge des Umlaufes und der schrägen Lage allmählich hindurchgleiten und an der unteren Stirnwand herausfallen. Zur Ableitung des sich sammelnden Dampfwassers sind an der unteren Stirnwand drei Ableitungsrohre angebracht.

Fig. 17. Fig. 18.



1) Bessere Ausnutzung der Wasserkräfte, auch Ebbe und Flut oder Wind reichen nicht annähernd dafür aus, wohl aber könnte an die Ausnutzung der Sonnenwärme in den Tropen gedacht werden. (Vgl. Zft. f. angew. Chem. 1897, 481.)

2) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 2.

Zur Herstellung von Braunkohlensteinen werden die bis zu einem gewissen Grade getrockneten Kohlen einem sehr kurz anhaltenden, zwischen 1000 und 1500 Atm. betragenden hohen Druck ausgesetzt, um sie bis zur Steinhärte zu verdichten. Die in der Braunkohle enthaltenen harzigen und organischen Stoffe, als Bernstein, Oxalit, Mellit, Retinit, Pyropissit u. s. w., erhitzen sich unter dem plötzlichen hohen Druck, erweichen und bilden gleichsam den Kitt für die holzig-kohligen Theilchen der Braunkohle. Der Wassergehalt ist von 40 bis 60 auf 14 bis 18 Proc. herabzumindern, welcher Gehalt verbleiben muss, damit beim Pressen die harzigen Theile nicht zu stark erwärmt werden, sich zersetzen und ihre Bindekraft verlieren.

Die Kohlenziegel (Kohlenbriketts, Presskohlen, Brennsteine) bestehen aus Steinkohlenklein und einem Bindemittel, welches theils organischer, theils unorganischer Natur ist. Kohlenklein und Bindemittel werden vereinigt und dann unter Pressen in die übliche Form gebracht. Zu den Bindemitteln organischer Art, welche man in der Presskohlenfabrikation anwendet, gehören besonders Steinkohlentheer, weiches und hartes Steinkohlenpech, ferner Asphalt, Stärkekleister aus Kartoffel- oder Getreidemehl, Eiweiss, Melasse u. dgl.; zu den letzteren Letten, Gyps, Alaun mit Kalk, Wasserglas u. dgl. [1]).

Die geformte Holzkohle (Pariser Kohle) besteht aus Holzkohle, welcher man durch Beimischen von Holztheer und Verkohlung des letzteren Zusammenhang ertheilt hat. 100 k Kohlenpulver werden mit Steinkohlentheer durchknetet; die durchknetete Masse wird darauf in die Form von Cylindern gebracht. Die geformten Kohlencylinder werden 36 bis 48 Stunden lang an der Luft ausgetrocknet und darauf in Muffelöfen verkohlt. — Hierher gehört auch die gepresste Holzkohle (Pyrolith), bestehend aus Holzkohlenpulver, etwas Salpeter und einem Bindemittel (Dextrin oder Kleister). Durch den Salpeter wird die Entzündlichkeit der Kohle erhöht und das Fortbrennen derselben erleichtert. Man verwendet die Presskohle zum Heizen der Eisenbahnwagen, für kleine Wärmöfen u. dgl. Ein sehr mangelhafter Brennstoff sind die mit viel Reclame von Nieske in den Handel gebrachten aus Kohlenpulver geformten Stücke, Carbonatron genannt.

Koks [2]). Das Verkoken der Steinkohle hat den Zweck: 1) den Kohlenstoffgehalt zu vergrössern, um mit dem Koks eine höhere Temperatur als mit den Steinkohlen hervorbringen zu können; 2) die während des Brennens, namentlich zum häuslichen Gebrauch, unangenehm riechenden Bestandtheile zu entfernen; 3) den Steinkohlen die Eigenschaft zu benehmen, in der Hitze teigig zu werden, wodurch, besonders bei der Anwendung in Schachtöfen, die Gebläseluft durchzudringen verhindert wird; 4) einen Theil des Schwefels des in Steinkohlen stets enthaltenen Schwefelkieses zu entfernen.

Die Meilerverkokung ist der Meilerverkohlung sehr ähnlich; sie ist, wie die Haufenverkokung nur noch von geringer Bedeutung.

Ofenverkokung [3]). Gegenwärtig wird das Verkoken der Steinkohlen fast durchweg in eigentlichen Oefen (Koksöfen) ausgeführt.

Koksofen von Gebr. Appolt bildet einen stehenden Schacht, welcher von aussen geheizt wird; die Erhitzung des Ofenschachtes geschieht durch die bei der Verkokung sich entwickelnden und angezündeten Dämpfe und Gase. Fig. 19 zeigt den Durchschnitt, Fig. 20 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1 bis 2. Damit die Hitze besser in die Schächte *a* dringe, sind dieselben von länglich viereckigem Querschnitte (0,45 und 1,24 m bei 4 m Tiefe) und zur besseren Ausnutzung der Wärme sind je 12 Schächte in zwei Reihen zu einem Gesammtofen vereinigt. Die einzelnen

1) Ausführlich in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 2.

2) Englisch Cockes (von coquere), nicht coaks (von coagere), daher auch im Deutschen Koks (mit dem allerdings nicht gebräuchlichen Singular Kok).

3) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1898) Bd. 2.

Schächte, deren Wände durch hohle Räume *b* getrennt sind, sind unter sich und mit dem Mantel durch Bindesteine verbunden; die hohlen Räume sind mit einander verbunden. Jede Abtheilung hat zwei Oeffnungen, eine obere, durch welche die Steinkohlen eingeschüttet werden, und eine untere, mit einer klappenartigen eisernen Fallthüre verschlossen, durch welche man die Koks herausfallen lässt. In dem unteren

Fig. 19.

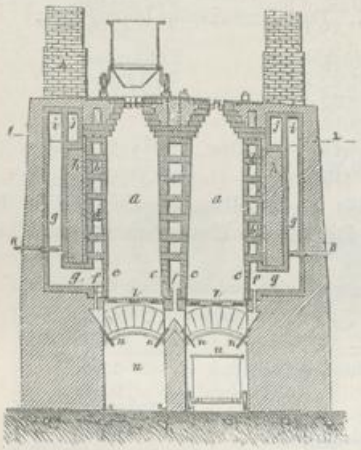
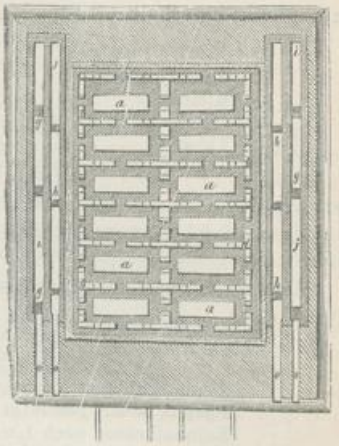


Fig. 20.



Theile der Seitenwand der Abtheilungen sind zwischen den Steinen enge Spalten *e* angebracht, durch welche die Gase und Dämpfe abziehen, welche in den hohlen Räumen, unter Mitwirkung von Luft, die durch *f* einströmt, verbrannt werden. Die durch diese Verbrennung erzeugte Hitze bewirkt die Verkokung der im Innern der Abtheilungen befindlichen Steinkohle. Die verbrannten Gase strömen durch die Kanäle *g* und *h* ab. Durch die Schieber *R* wird der Zug geregelt. Die Kanäle *g* münden in einen wagrechten Kanal *i*, die Kanäle *h* in einen solchen *j*. Die beiden Kanäle *i* und *j* vereinigen sich in der Esse *k*. Die Abtheilungen des Ofens sind (Fig. 19) an ihrem oberen Ende durch stufenweise vorspringende Steine verengt, so dass nur eine kleine Oeffnung übrig bleibt, welche durch einen gusseisernen Deckel verschlossen wird. Eine über jede Reihe von Ofenabtheilungen angebrachte Eisenbahn nimmt den Wagen auf, welcher jedesmal etwa 12 hk Steinkohlen als Beschickung einer Abtheilung zuführt. Unterhalb des Ofens sind zwei Kanäle *u* angebracht, in welche auf Eisenbahnen die Wagen geschoben werden, welche die Koks aufnehmen sollen.

Im Saargebiete sind wagrechte Oefen mit lothrechten Gaszügen nach Coppée und François-Rexroth in allgemeiner Anwendung. (J. 1890, 5.)

Von grosser Bedeutung sind die Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak. Der älteste derartige Ofen wurde von Knab nur mit Sohlenheizung versehen, Carvés (J. 1863, 753) führte dazu die Wandheizung ein und Hüssener (J. 1883, 1215) verbesserte die Gas- und Luftzuführung. Bei den darnach gebauten 50 Oefen in Gelsenkirchen ist die Retorte 9 m lang, kegelförmig, im Mittel 0,575 m breit, 1,8 m hoch. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesammtraumes und fasst je 5,5 t fein gesiebter, trockener Kokskohlen, 1 cbm derselben zu 690 k gerechnet. Die Destillation ist seit November 1882 in ununterbrochenem Betriebe. Anfänglich wurden fein gesiebte Gaskohlen von Gelsenkirchen verarbeitet;

die Kohlen waren verhältnissmässig, weil nicht gewaschen, zu unrein, der Absatz machte Schwierigkeiten; ausserdem entstand aus der Unreinheit zu viel Lösche, so dass man vortheilhafter fand, namentlich auch wegen der zeitigen Preisverhältnisse, statt Gaskohlen zum grösseren Theile Fettkohlen zu verwenden. Die Garungsdauer, anfänglich 72 Stunden, wurde allmählich durch richtigere Vertheilung der Gase in die Kanäle auf 52 bis 56 Stunden heruntergedrückt. Um eine periodische Regelmässigkeit der Beschickungen und Entleerungen der Retorte zu erreichen, erfolgen dieselben gegenwärtig innerhalb 60 Stunden für den Ofen. Das Ausbringen betrug bei:

	Gaskohlen	Fettkohlen
Stückkoks	61,70 Proc.	75,0 Proc.
Kleinkoks	3,50	0,8
Lösche	9,18	1,2
Theer	2,72	2,77
Schwefelsaures Ammoniak	0,924	1,10

Der erhaltene Theer ist sehr dünnflüssig; 100 k desselben ergaben 58,83 Proc. Destillate, 39,51 Pech und 1,65 Proc. Verlnst. Die nähere Untersuchung des Theeres lieferte:

An Benzol, scharf mit Schwefelsäure und Natron gereinigt und mehrfach fractionirt:

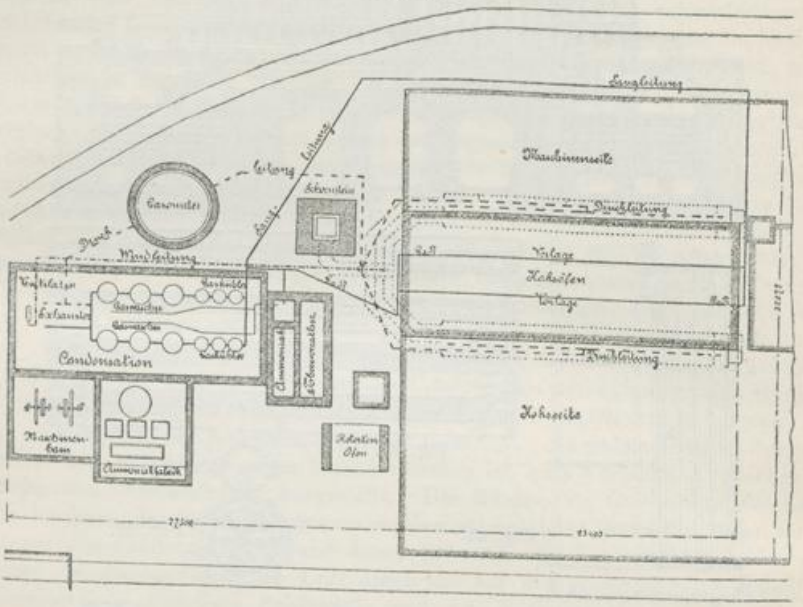
von 80 bis 100° siedend	0,59
„ 100 „ 140° „	0,49
also von 80 bis 140° siedend	1,08
Sogen. „Solvent Naphta“	0,39
Phenol, scharf gereinigt	1,37
Reinanthracen nach Luck mit Schwefelsäure	0,95

während in allen Gastheeren bisher nur 0,25 bis 0,3 Proc. gefunden wurde.

G. Hoffmann verbindet die Koksöfen mit Siemens'schen Wärmespeichern. Diese Einrichtung ist zuerst versuchsweise bei den Schlesischen Kohlen- und Kokswerken in Gottesberg ausgeführt, ohne Anlagen von Condensationsapparaten für das Gas, dann mit sehr vollkommener Verflüssigungseinrichtung an einer Anlage von 20 Koksöfen auf der Zeche Pluto bei Wanne und an 20 Koksöfen bei den genannten Werken in Gottesberg. Fig. 21 zeigt die Gesammtanordnung der Koksöfen und Condensation auf der Zeche Pluto, Fig. 22 bis 27 (S. 26) veranschaulichen nähere Einzelheiten derselben. — Die Koksöfen mit lothrechten Zügen in den Seitenwänden sind 9 m lang, haben eine lichte Weite von 0,6 m, eine Höhe von 1,6 m, bis zum Widerlager und die Entfernung von Mitte zu Mitte beträgt 0,95 m. Bei den gewöhnlichen Koksöfen ohne Theer- und Ammoniakgewinnung sind in den Verkokungsräumen Oeffnungen vorhanden, durch welche die Gase aus den Verkokungsräumen zuerst in die Seitenwände und dann in die Sohlkanäle ziehen, um dort mit zugeleiteter Luft zu verbrennen und durch diese Verbrennung die Verkokungskammer selbst für den Verkokungsprocess genügend zu heizen. Bei dem vorliegenden Ofen fehlt dagegen jede directe Verbindung von Verkokungsraum und Wand; vielmehr hat ausser den Entlade- und den Beschickungsöffnungen, welche während des Betriebes geschlossen sind, dieser Ofen nur 2 Oeffnungen a im Gewölbe, durch welche die bei dem Verkokungsprocesse entwickelten Gase aus dem Ofen entweichen können. In der Seitenwand des Ofens ist unter dem Widerlager ein liegender Kanal m angeordnet, welcher über den sämmtlichen lothrechten Zügen der Seitenwand hergeht und eine Verbindung derselben ermöglicht. Jeder Sohlkanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand in zwei Hälften s und S getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit zwei Regeneratoren, welche neben einander liegen und von denen g und G zur Erhitzung des zur Verbrennung zu verwendenden Gases, l und L zur Erhitzung der zur Verbrennung

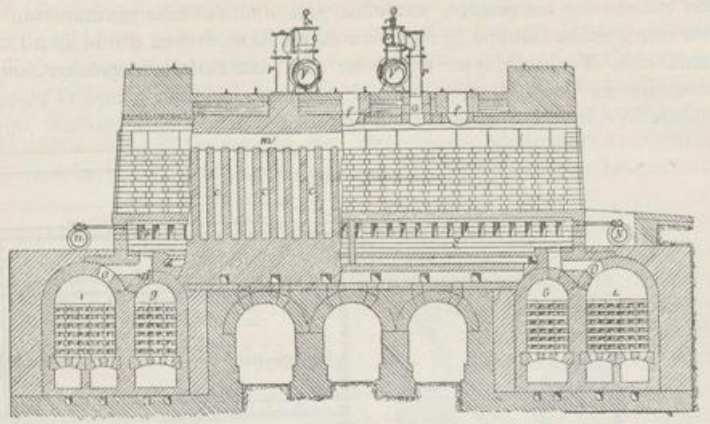
dieses Gases nothwendigen Luft dienen soll. Diese Regeneratoren sind lange Kanäle, mit Steinen gitterartig ausgesetzt, um eine grosse Oberfläche zu erzielen. Dieselben gehen unter der ganzen Gruppe her und an deren Ende stehen die beiden Lufterhitzer l und L durch eine Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohre, oder mit dem Schornsteine in Verbindung; dabei sind die Gaserhitzer g und G ebenfalls durch eine besondere Wechselklappe entweder mit dem Gaszuströmungsrohre, oder mit dem

Fig. 21.



Schornsteine in Verbindung gebracht. Sind nun die Oefen in Hitze und durch f mit Kohlen beschickt, so entweichen die Gase der verkokenden Kohlen durch die Oeffnung a in die Steigrohre r und gehen bei geöffnetem Ventile v in die Vorlage V. Von hier ziehen die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern K gekühlt und dann in den Gaswaschern (sog. Scrubber) W gewaschen werden (vgl. Fig. 25 bis 27 S. 26). Die Gase werden dann durch das gleiche Gebläse, welches dieselben nach den Kühlapparaten hingesaugt hat und das überhaupt die ganze Bewegung der Gase veranlasst, wieder von der Condensation weg nach den Oefen hingedrückt und zwar je nach Stellung der Wechselklappe des Gasdruckrohres entweder nach dem auf der einen Seite liegenden Gasgenerator g, oder nach dem auf der andern Seite liegenden Regenerator G. — Nehmen wir an, das Gas gehe zum Gasregenerator g, so wird die Wechselklappe der Luftregeneratoren so gestellt, dass die eingeblasene Luft in den Luftregenerator l tritt. Dieser und der Gasregenerator g münden bei jedem Ofen durch neben einander liegende Oeffnungen o und d in den Sohlkanal s. Die Verbrennung findet theils im Sohlkanale selbst, theils auf dem weiteren Wege statt. Der gesammte Strom der in Verbrennung begriffenen Gase und der hoch heissen Verbrennungsproducte geht durch die neben einander liegenden Steigkanäle c in den wagrechten Kanal m und von da, durch die lothrechten Züge e abfallend, in den Sohlkanal S, von wo die nunmehr sämmtlich als verbrannt anzunehmenden Gase durch den Luftregenerator L und

Fig. 22.



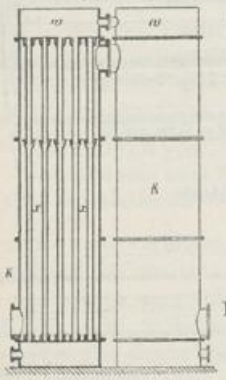


Fig. 25.

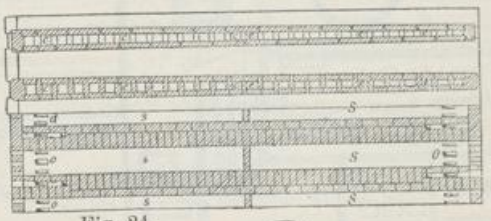


Fig. 24.

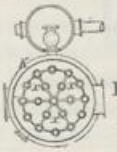


Fig. 26.

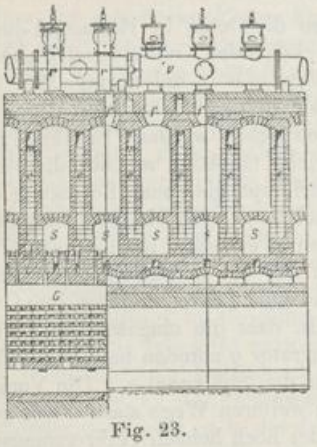


Fig. 23.

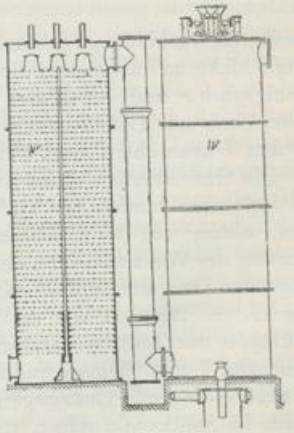


Fig. 27.

den Gasregenerator G zum Kamine entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an das Gitterwerk der Regeneratoren abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa 1 Stunde,

werden die beiden Wechselklappen umgestellt und es tritt alsdann der umgekehrte Weg ein. Das Gas tritt aus der Condensation in den Gasregenerator *G*, die Luft in den Luftregenerator *L*. Die Verbrennung findet im Sohlkanale *S* statt. Die Stromrichtung des Gases, der Luft und der Verbrennungsproducte geht durch *e* nach *m* und dann durch *c* nach *s* und durch die Regeneratoren *l* und *g* zu dem Kamine.

Dies ist die ursprüngliche Einrichtung der Koksöfen auf Zeche Pluto; es wurde jedoch von Anfang an darauf verzichtet, das Gas zu regeneriren, so dass nur die Luft vorgewärmt wird und zwar aus folgenden Gründen: Das Nebeneinanderliegen der langen Gas- und Luftregeneratoren kann durch mögliche Undichtigkeiten der Zwischenwände zu einer Vermischung von Gas und Luft bereits in den Regeneratoren, also zu Schmelzungen in denselben führen, was Betriebsstörungen zur Folge haben müsste. Ferner geht bei jeder Umstellung der Wechselklappe ein ganzer Regeneratorinhalt an Gas verloren und dieser ist bei der Grösse der Regeneratoren nicht unbedeutend. Zudem kommt das bei der Umstellung weggehende heisse Gas zwischen Klappe und Schornstein mit dem Inhalte des heissen Luftregenerators zusammen und es können Explosionen erfolgen. Endlich ist das Volumen der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft ungefähr das 6fache des Gases; es erscheint also bei dieser Zusammensetzung einfacher und wichtiger, die grosse Masse Verbrennungsluft allein auf eine sehr hohe Temperatur zu bringen, als ausser der Verbrennungsluft auch noch die kleine Menge Gas zu erhitzen und die hierzu nöthige Hitze der Verbrennungsluft zu entziehen. Man benutzt daher beide neben einander liegende Regeneratoren nur für die Luft und führt das Gas aus dem von der Condensation zurückkommenden Gasdruckrohre je nach Stellung der Wechselklappe entweder nach dem Rohre *n*, oder nach dem auf der andern Seite der Koksöfen liegenden Rohre *N*. An jedem Ofen ist durch eine kleine Gasdüse, welche mit einem Hahne versehen ist, eine Verbindung zwischen Gasdruckrohr und Ofensohlkanal hergestellt. Die Klappe im Gasdruckrohre und die Klappe im Ende der Luftregeneratoren werden entsprechend gestellt. Wenn also das Gas durch die Gasdruckleitung und deren Düsen in die Sohlkanäle auf der einen Seite tritt, so streicht auch die Luft durch die auf der gleichen Seite befindlichen Regeneratoren in dieselben Sohlkanäle und die Verbrennung und der Weg der Verbrennungsproducte ist der schon dargelegte. Bei der Umstellung findet der umgekehrte Weg statt.

Statt der zwei Regeneratoren auf jeder Seite wendet man daher jetzt nur noch einen einzigen auf jeder Seite der Batterie an und dienen diese nur zum Wiedererhitzen der Luft. Durch diese einräumige Lufterhitzung mit wechselnder Zugrichtung kann die Verbrennungsluft ganz ausserordentlich rasch und hoch erhitzt werden, viel rascher und höher als durch diejenigen mehrräumigen Anlagen, welche auf der stetigen Erhitzung der Verbrennungsluft durch Wände hindurch beruhen, auf deren einer Seite die Abhitze heizt, während auf der anderen die zuströmende Verbrennungsluft sich erwärmen soll. Die Luft kommt bei dieser Siemens'schen Regeneration auf Zeche Pluto auf eine Temperatur von über 1000° und durch Anwendung einer so hochgradig heissen Luft als Verbrennungsluft wird es ermöglicht, dass von den aus der Condensation zurückkommenden kalten und durch den Verlust an Theer weniger heizkräftigen Gasen nur ein gewisser Theil gebraucht wird, um durch seine Verbrennung den Verkokungsprocess im Gange und die Oefen hinreichend heiss zu erhalten. Es hat sich beim Betriebe auf Pluto herausgestellt, dass man nicht das sämmtliche vorhandene Gas zur Heizung der Oefen verwenden darf, wenn die betreffenden Verbrennungsstellen u. dgl. nicht zu heiss werden sollen, und dass man also viel mehr Gas hat, als man zur Unterhaltung des Verkokungsprocesses braucht; es beträgt der Ueberschuss etwa

100 cbm für Ofen und Tag. Die Temperatur in Sohlkanälen und Seitenwänden ist so hoch, dass der Verkokungsprocess bei normaler Ladung, der Ofen mit 5750 k trockener Kohlen gerechnet, in 48 Stunden vor sich geht; sehr häufig ist die Garungszeit eine geringere. Wird die Garungszeit eine geringere, als erwünscht, so braucht man nur weniger Gas zuzuführen, um durch eine kleine Erniedrigung der Temperatur wieder eine Garungszeit von 48 Stunden zu bekommen. Man hat überhaupt den Process ganz ausserordentlich in der Hand, weil sowohl Gas, als Luft eingeblasen wird und die Mengen beider genau geregelt werden können. Die Güte des Koks ist eine ganz vorzügliche. Das Ausbringen an Koks ist in Folge des völligen Luftabschlusses um 7 Proc. höher als bei gewöhnlichen Oefen.

Die Gaskühler *K* (Fig. 25 und 26 S. 26) sind eiserne stehende Cylinder, mit im Deckel und Boden derselben befestigten Eisenröhren *x*. Aus dem Aufsatze *w* strömt Wasser durch die Eisenröhren nach unten und kühlt das Gas ab, welches seinen Weg zwischen diesen Kühlröhren der Richtung des kalten Wassers entgegen nimmt. Mehrere Gaskühler stehen so mit einander in Verbindung, dass das Kühlwasser, welches von dem ersten Gaskühler unten abfliesst, bei dem zweiten oben einfliesst und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg macht. Das Gas hat nach seinem Entweichen aus dem Ofen im Steigrohre eine Temperatur von 600 bis 700°, in der Vorlage eine solche von 200 bis 400° je nach der Entfernung vom Steigrohre, vor den Gaskühlern eine Temperatur von 75 bis 120°, hinter denselben von 17 bis 30°. Durch die Abkühlung verliert das Gas einen grossen Theil Theer und Ammoniakwasser und zwar von dem gesammten Ammoniakwasser, welches die Condensation liefert, etwa 75 Proc. In den als Gaswascher dienenden stehenden eisernen Cylindern *W* (Fig. 27 S. 26) ist in Abständen von etwa 10 cm eine grosse Zahl von gelochten Blechen über einander angebracht. Auf das oberste Blech tropft fortwährend kaltes Wasser, so dass von Blech zu Blech ein Regen von Wassertropfen nieder- und dem Gase entgegenträufelt, welches in der dem Wasser entgegengesetzten Richtung sich bewegt und seinen Ammoniakgehalt an das Wasser abgibt. Das Ammoniak haltige Wasser fliesst unten ab und wird, wenn es noch nicht hinreichend stark an Ammoniak ist, nochmals und weiterhin so oft nach oben und dem Gase entgegen gepumpt, bis es für den Verkauf genügend reich an Ammoniak ist. Mehrere Gaswascher stehen so mit einander in Verbindung, dass das Gas bei seinem Durchgange durch dieselben in dem letzten vor seinem Austritte nur mit reinem Wasser in Berührung kommt und dass die Anreicherung des Ammoniakwassers in denjenigen Gaswaschern stattfindet, in welche das Gas zuerst eintritt. Die Gaswascher entfernen die in den Gaskühlern noch übrig gebliebenen 25 Proc. des Ammoniakgehaltes und bringen auch zugleich mit dem Ammoniakwasser noch sehr viel Theer zur Ausscheidung. Die Temperatur des Gases wird bei Anwendung von genügend kaltem Wasser in den Gaswaschern bis auf 13° heruntergebracht. Die Trennung des Theeres und Ammoniakwassers findet in Cisternen nach dem specifischen Gewicht statt. Das Ammoniakwasser wird für den Verbrauch so lange auf den Gaswaschern angereichert, bis es etwa 3 bis 3,5° B. hat, entsprechend 1,78 Proc. Ammoniak; da nun etwa 14 Proc. 3grädiges Ammoniakwasser entfallen, so stellt sich die Ausbeute an Ammoniak, auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet, auf etwa 1 Proc. der trockenen Kohle.

Auf Zeche Pluto wird das Ammoniakwasser nicht auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet, sondern als Ammoniakwasser nach seinem Ammoniakgehalte nach Graden Beaumé verkauft. Die Theerausbeute betrug hier im Durchschnitte des besten Betriebsmonates 3,46 Proc., bez. des schlechtesten Monates 2,78 Proc. auf trockene Kohle gerechnet. Diese Schwankungen des Ausbringens sind darauf zurückzuführen, dass man längere Zeit nur unbedeutende Mengen Kühlwassers zur Verfügung hatte. Der Kühlwasserbedarf ist für jeden Ofen täglich 5 cbm. — Der Gehalt des Theeres an den in Betracht kommenden Stoffen ist auf wasserfreien Theer berechnet:

Benzol	0,954 bis 1,06	Proc.	vom	Theer,	
Naphtalin	4,27 „ 5,25	„	„	„	
Anthracen . . .	0,575 „ 0,64	„	„	„	
Pech	etwa 50	„	„	„	

Von diesem Peche kann je nach der Menge des unlöslichen Rückstandes noch ein mehr oder weniger grosser Theil bei fortgesetzter Destillation übergetrieben werden. Der in concentrirter Essigsäure oder Benzin unlösliche Rückstand beträgt 10 bis 25 Proc. des Theeres. — Wie schon schon erwähnt, sind in jedem Ofen 100 cbm Gas übrig, welches folgende Zusammensetzung hat:

	Kokereigas
Benzoldampf	0,60
Aethylen (C_2H_4)	1,61
Schwefelwasserstoff	0,42
Kohlensäure	1,39
Kohlenoxyd	6,41
Wasserstoff	52,69
Methan	35,67
Wasser	1,21

Der Geldertrag aus der Gewinnung der Nebenproducte hängt, abgesehen von der Construction der Koksöfen und der Condensation, auch abgesehen von der sorgsamen Führung des Betriebes, wesentlich von der Zusammensetzung der Kohle ab, d. h. von dem Reichthume an Gas, an Theer und an Ammoniak. Gute Kokskohlen eignen sich also jedenfalls vorzugsweise zu einer Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung der Nebenproducte. Bei Annahme eines Theerpreises von 5,50 Mark für 100 k stellt sich auf 10 t trockene Kohlen der Reinerlös an Theer bei einem Ausbringen von 3,5 Proc. auf 19,25 Mark. Die Ammoniakausbeute der Kohlen ist in Westfalen allgemein etwa 1 Proc. der trockenen Kohlen auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet. In Oberschlesien ist die Kohle meist noch reicher an Ammoniak und geht bis zu 1,37 Proc. der trockenen Kohle auf schwefelsaures Ammoniak berechnet. In Niederschlesien ist der Gehalt etwa 0,8 bis 0,9 Proc., also niedriger, und im Saarbrücker Bezirk sogar nur 0,7 bis 0,8 Proc., immer auf schwefelsaures Ammoniak und trockene Kohle berechnet. Bei Annahme des Marktpreises von 27 Mark für 100 k schwefelsaures Ammoniak (inzwischen auf 20 bis 22 Mark gefallen) und bei Abzug von 5 Mark Fabrikationskosten für 100 k schwefelsaures Ammoniak stellt sich der Reinerlös an Ammoniak auf 10 t trockene Kohle bei einem Ausbringen von 1,37 Proc. Ammoniumsulfat auf 30,10 Mark. Man kann annehmen, dass ein Koksofen, der mit allen Condensationsanlagen zur Gewinnung der Nebenproducte ausgerüstet ist, das 3- bis 4fache von einem gewöhnlichen Koksofen kostet.

Eine sehr wichtige Neuerung ist die Gewinnung des Benzols aus den Kokereigasen durch Waschen derselben mit Theeröl[1]). Nach Donath werden aus 1 hk Steinkohle bei der Verkokung 28 cbm Gas erhalten, welche für 1 cbm an Anthracenöle 40 g roher Leichtöle abgeben. Wenn eine Koksanstalt täglich 3000 hk Kohle verkokt, so liefert sie demnach täglich 84 000 cbm Gas. Zum Befördern dieser Gasmenge ist ein Gebläse erforderlich, das stündlich die Gasmenge von 3500 cbm ansaugen und durch 3 m Flüssigkeitshöhe der Absorptionsöle durchpressen kann, wobei der wirkliche Gesammtdruck, den das Gas zu überwinden hat, jedoch nur einer Wassersäule von 170 cm entspricht; die hierzu nothwendigen Rohrleitungen besitzen zweckmässig 0,5 m Durchmesser. Damit das Gas nicht stossweise in die Absorptionscolonnen gelangt, muss zwischen dem Gebläse und den Colonnen ein Behälter als Gassammler eingeschaltet werden, und da das Gas durch die Comprimirung erwärmt, bei höherer Temperatur aber weniger gut von den Anthracenölen absorbirt wird, so muss das Gas vorher entsprechend abgekühlt werden. Die Absorptionscolonnen selbst haben bei einem Durchmesser von 2,1 m etwa eine Höhe von 3 m und eine ähnliche Construction, wie die Colonnen in der Ammoniaksodafabrikation. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Absorptionsöle im günstigsten Falle 10 Proc., im minder günstigen

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1898) Bd. 2.

6,7 Proc. roher Leichtöle aufnehmen, woraus sich ergibt, dass für täglich 84 000 cbm Gase 30 240 bis 52 640 k Absorptionsöle zur Anwendung gelangen müssen, und dass demnach, um die absorbirten Leichtöle (3360 k) wieder vollständig abzutreiben, 33 640 bis 56 000 k der angereicherten Oele abzudestilliren sind. Wenn man hierbei bis zur völligen Abtreibung der bis 200° siedenden Bestandtheile geht, so benöthigt man 267 200 k Dampf von 4 Atm. Spannung und ungefähr 125 cbm Kühlwasser, um sowohl das Destillat von rohen Leichtölen, als auch die abdestillirten Rückstandsöle zu kühlen.

Bekanntlich gelingt es nie, den gesammten Stickstoff der Steinkohle bei der trockenen Destillation in Ammoniak überzuführen. So fand W. Foster bei der Destillation einer Steinkohle mit 1,73 Proc. Stickstoff 14,51 Proc. des Gesammtstickstoffes als Ammoniak, 1,56 Proc. als Cyan, 35,26 Proc. im Gase und 48,66 Proc. in den Koks. Winkler (J. 1884, 1249) untersuchte die verarbeiteten Kohlen und die gewonnenen Koks der Koksanlage in Deuben. Die eingesetzte Beschickung von 50 hl oder 4061,5 k Steinkohle hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	58,44 Proc.
Wasserstoff	3,75
Sauerstoff	5,99
Stickstoff	1,08
Schwefel	1,92
Asche	10,05
Wasser	18,77

und lieferte:

15,0 hl	oder	719,5 k	guten Koks
33,0 „	„	1359,5 „	Cinder
2,3 „	„	144,0 „	Koksasche
50,3 hl	oder	2223,0 k	

Im Verhältnisse dieser Gewichte wurde die Durchschnittsprobe Koks zusammengesetzt, welche bestand aus:

Kohlenstoff	72,88 Proc.
Wasserstoff	0,48
Sauerstoff	2,31
Stickstoff	0,56
Schwefel	2,56
Asche	18,36
Wasser	2,85

Demnach lieferten 100 Th. obiger Steinkohle bei der Verkokung

	53,2 Th. Koks		46,8 Th. flüchtige Producte	
	mit	entsprechend	mit	entsprechend
Kohlenstoff	39,91 Th.	68,3 Proc.	18,53 Th.	31,7 Proc.
Wasserstoff	0,26	6,9	3,49	93,1
Sauerstoff	1,27	21,2	4,72	78,8
Stickstoff	0,31	28,7	0,77	71,3
Schwefel	1,40	72,9	0,52	27,1
Asche	10,05	100,0	—	8,0
Wasser	—	0,0	18,77	100,0
	53,20 Th.		46,80 Th.	

Wie viel von dem bei diesem Versuche in die flüchtigen Producte übergegangenen Stickstoffe darin in Gestalt von Ammoniak enthalten war, liess sich nicht ermitteln. Winkler nimmt aber an, dass jährlich 18 000 000 t Steinkohlen verkokt werden, woraus man 58 600 t Ammoniak gewinnen könnte. (Vgl. J. 1889, 13; 1894, 51.)

Koks bilden eine dichte Masse, welche schwer zu zerbrechen und zu zerdrücken ist und keine zu grossen Blasenräume enthalten soll. Koks aus backenden Stückkohlen zeigen blumenkohlähnlich gewundene Umrisse und ein geflossenes Ansehen, in Folge der feinen Zertheilung von Kohlenstoff, der sich bei hoher Temperatur aus den bei Beginn der Verkokung sich bildenden Kohlenwasserstoffen abscheidet. Die Farbe ist schwarzgrau bis eisengrau, der Glanz ein matter Metallglanz. Der organisch gebundene Schwefel wird nur zum Theil beim Verkoken entfernt.

Entgasung, Vergasung, Verbrennung.

Für die Verwendung der bisher besprochenen Brennstoffe (Holz, Torf, Kohle) ist wesentlich ihr Verhalten beim Erhitzen.

1. Für sich allein erhitzt: Verkohlen (S. 12), Verkoken (S. 22), Leuchtgas (S. 34).
2. Unter Zufuhr von gebundenem Sauerstoff (H_2O, CO_2): Wassergas (S. 49), Mischgas (S. 44).
3. Mit beschränkter Zufuhr von freiem Sauerstoff (Luft): Generatorgas (S. 40).
4. Mit ausreichender Luftzufuhr: Gewöhnliche Feuerungen (S. 58).

Die Vorgänge unter 1. werden mit Entgasung, die unter 2. und 3. mit Vergasung bezeichnet; 1. und 2. gehen unter Wärmebindung, 3. und 4. unter Wärmeentwicklung vor sich.

Entgasung. Wird Holz erhitzt, so entweicht zunächst das hygroskopische Wasser, bei etwa 170° entweicht ein Theil des Kohlenstoffes als Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan; Wasserstoff und Sauerstoff spalten sich als Wasser ab, es treten allmählich die Bestandtheile des Holzgeistes (Methylalkohol u. s. w.), Essigsäure, Theer u. dergl. auf, während die zurückbleibende Holzkohle immer reicher an Kohlenstoff wird. Nachfolgende Uebersicht zeigt die wesentlichen Stoffe der Holzentgasung:

- Holz
  - 20 bis 25 Proc. Gas
    - Kohlensäure CO_2
    - Kohlenoxyd CO
    - Wasserstoff
    - Methan CH_4
    - Acetylen C_2H_2
    - Aethylen C_2H_4
    - Propylen C_3H_6
    - Butylen C_4H_8
    - Benzol C_6H_6
  - 3 bis 9 Proc. Theer
    - Benzol C_6H_6
    - Toluol C_7H_8
    - Xylol C_8H_{10}
    - Styrolen C_8H_8
    - Naphtalin $C_{10}H_8$
    - Reten $C_{18}H_{18}$
    - Paraffin $C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
    - Pyrogallussäuredimethyläther $C_8H_{10}O_3$
    - Phenol C_6H_6O
    - Parakresol, Guajakol, Kresol
    - Phlorol $C_8H_{10}O$
    - Brenzcatechin $C_6H_6O_2$
    - Methylester des Brenzcatechins (Guajacol) und Homologe
      - $C_7H_8O_2$
      - $C_8H_{10}O_2$
      - $C_9H_{12}O_2$
    - Brandharze

Holz	35 bis 45 Proc. Holzessig (Wasser u.)	Furfurol $C_5H_4O_2$
		Ameisensäure CH_2O_2
		Essigsäure $C_2H_4O_2$
		Propionsäure $C_3H_6O_2$
		Buttersäure $C_4H_8O_2$
		Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$
		Capronsäure $C_6H_{12}O_2$
		Crotonsäure $C_4H_6O_2$
		Angelicasäure $C_5H_8O_2$
		Aceton C_3H_6O
		Essigsaures Methyl $C_3H_6O_2$
		Methylalkohol CH_4O
		Allylalkohol C_3H_6O
		Methylamin CH_5N
		Hydrocoerulignon $C_{15}H_{16}O_6$
		Phenole, Guajacole und Brandharze
	20 bis 30 Proc. Holzkohle	Kohlenstoff
		Wasserstoff und Sauerstoff
		Asche

Die bei der Destillation von Buchenholz entwickelten Gase enthalten nach Untersuchungen des Verf. (J. 1880, 417) 58 bis 65 Proc. Kohlensäure, 30 bis 35 Proc. Kohlenoxyd, bis 5 Proc. Methan, bis 4 Proc. Wasserstoff; der Brennwerth dieser Gase ist sonach gering. Aehnlich sind die bei der Entgasung von Torf entwickelten Producte, während die aus Braunkohlen schon einen wesentlich höheren Brennwerth zeigen (vgl. Paraffin).

Am vollständigsten sind die Entgasungsproducte der Steinkohlen bekannt (siehe Tabelle S. 34 und 35).

Je nach Höhe und Dauer der Erhitzung sind diese Producte verschieden. So erhielt Wright aus derselben Menge Kohle, je nach der angewendeten Temperatur 8,25 bis 12 cbm Leuchtgas folgender Zusammensetzung:

Menge	8,25 cbm	9,7 cbm	12 cbm
Wasserstoff	38,09 Proc.	43,77 Proc.	48,02 Proc.
Kohlenoxyd	8,72	12,50	13,96
Methan	42,72	34,50	30,70
Schwere Kohlenwasserstoffe	7,55	5,83	4,51
Stickstoff	2,92	3,40	2,81

Eine Kohle, welche zur völligen Entgasung 6 Stunden erforderte, gab in den angegebenen Zeiten Gase folgender Zusammensetzung:

Nach	10 Min.	1 Std. 30 Min.	3 Std. 25 Min.	5 Std. 35 Min.
Schwefelwasserstoff	1,30	1,42	0,49	0,11
Kohlensäure	2,21	2,09	1,49	1,50
Wasserstoff	20,10	38,33	52,68	67,12
Kohlenoxyd	6,19	5,68	6,21	6,12
Methan	57,38	44,03	33,54	22,58
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,62	5,98	3,04	1,79
Stickstoff	2,20	2,47	2,55	0,78

Derselbe gibt folgende Vertheilung der Bestandtheile von 100 Th. Derbyshire Silkstone-Kohle bei etwa 800° Destillationstemperatur:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
Theer	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Gaswasser	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
Gas	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46
In Reinigungsmasse .	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56
	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20

100 k Kohle gaben somit 64,97 k Koks (mit 2,96 Asche), 7,27 k Theer, 9,78 k Gaswasser, 21,14 cbm Leuchtgas. Bei etwa 1100° entgast:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
Theer	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
Gaswasser	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
Gas	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30
In Reinigungsmasse .	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93
	71,73	5,61	1,70	1,61	13,95

Erhalten wurden 31,21 cbm Leuchtgas, 64,10 k Koks, 6,47 k Theer, 9,78 k Gaswasser. Die Analyse der Kohlen ergab:

Kohlenstoff	75,71
Wasserstoff	6,27
Schwefel	1,72
Stickstoff	1,62
Sauerstoff	11,59
Asche	2,99

Es wurde somit in den Producten weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff gefunden. (Vgl. J. 1889, 25 u. 30.)

Ein grosser Theil dieser Stoffe ist unmittelbar aus der Kohle, ein anderer aus den ersten Producten entstanden, da mit der Dauer und Höhe der Temperatur sich die Einwirkung der ersten Destillationsproducte auf einander steigert. Aethylen z. B. zerfällt in der Hitze theilweise in Wasserstoff und Naphtalin, theils nach: $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$, Methan nach $CH_4 = C + 2H_2$. Mit Wasserdampf geben beide Gase: $CH_4 + H_2O = CO_2 + 3H_2$ und $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$.
4 Vol. Methan geben mit 6 Vol. Sauerstoff: $2CH_4 + 3O_2 = CO_2 + CO + 3H_2O + H_2$. Nach Berthelot's eingehenden Versuchen bildet das Methan Aethylen, Propylen, vielleicht die ganze Reihe der polymeren Kohlenwasserstoffe, Acetylen gibt Benzol und eine polymere Reihe $(C_2H_2)_n$ u. s. f. Ausserdem wirken Wasserdampf und Kohlensäure in der S. 37 besprochenen Weise auf die Kohle.

Vollständige Analysen von fertigem Leuchtgase, und zwar: Heidelberger Gas von R. Bunsen, Königsberger Gas von Blochmann, Hannoversches Gas vom Verf.[1]):

1) J. 1882, 1142; 1883, 1270; 1886, 160; 1887, 160.

Steinkohlen-Entgasung.

Siedepunkt	Kohlenwasserstoff: Fettreihe	Kohlenwasserstoff: Aromatische Reihe	Andere neutrale Stoffe	Säuren	Basen
Gase	Methan, CH_4 Aethylen, C_2H_4 Acetylen, C_2H_2 Propylen, C_3H_6 Allylen, C_3H_4 Butylen, C_4H_8		Wasserstoff Stickstoff Cyan, Cn Kohlenoxyd, CO Kohlenoxysulfid, COS	Schwefelwasserstoff, H_2S Cyanwasserstoff, CNH Kohlensäure CO_2	Ammoniak, NH_3
20°	Crotonylen, C_4H_6				
33	Amylen, C_5H_{10}				
38	Pentan, C_5H_{12}		Schwefelkohlenstoff, CS_2		
47					
70	Hexan, C_6H_{14}				
71	Hexylen, C_6H_{12}				
81	Hexoxylen, C_6H_{10}	Benzol, C_6H_6			
82			Acetonitril, C_2H_3N		
84			Thiophen, C_4H_4S		
94	Heptylen, C_7H_{14}				
98	Heptan, C_7H_{16}				
100			Wasser, H_2O		
111		Toluol, C_7H_8			
113			Thiotolen, C_5H_6S		Pyridin, C_5H_5N
115				Essigsäure, $C_2H_4O_2$	
119					
124	Octan, C_8H_{18}				Pyrrol, C_4H_5N
126					α-Picolin, C_6H_7N
134			Thyoxen, C_6H_6S		
137		Paraxylol, C_8H_{10}			
141		o- und m-Xylol, C_8H_{10}			α-Dimethylpyridin, C_7H_9N
142					
145		Styrol, C_8H_8			
152	Nonan, C_9H_{20}				α-Lutidin, C_7H_9N
154					
163		Mesitylen, C_9H_{12}			
165					Collidin, $C_8H_{11}N$
169		Pseudocumol, C_9H_{12}			
171	Decan, $C_{10}H_{22}$	Terpen, $C_{10}H_{16}$			
175	Nonon, C_9H_{18}	Hemellithol, C_9H_{12}			
179					
184					Collidine, $C_9H_{11}N$
188				Phenol, C_6H_6O	Anilin, C_6H_7N
196		Durol, $C_{10}H_{14}$		Orthokresol, C_7H_8O	α-Parvolin, $C_9H_{13}N$
199					
201	Dodecan, $C_{12}H_{26}$			Parakresol, C_7H_8O Metakresol, C_7H_8O	
205		Naphtalinhydrür, $C_{10}H_{10}$			
211				m-Xylenol, $C_8H_{10}O$	Coridin, $C_{10}H_{15}N$
218		Naphtalin, $C_{10}H_8$			
222			Phenylsenföl, C_7H_5NS		
225				o-Xylenol, $C_8H_{10}O$	
230					
239	$C_{14}H_{30}$				Rubidin, $C_{11}H_{17}N$
243		Methylnaphtalin, $C_{11}H_{10}$			Chinolin, C_9H_7N
250					Chinaldin, $C_{10}H_9N$
251				Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	
254		Diphenyl, $C_{12}H_{10}$			Viridin, $C_{12}H_{19}N$
257					
260	$C_{15}H_{32}$	Acenaphtenhydrür, $C_{12}H_{12}$			Lepidin, $C_{10}H_9N$
264		Dimethylnaphtalin, $C_{12}H_{12}$			
274					
280		Acenaphten, $C_{12}H_{10}$			Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$
284				α-Naphtol, $C_{10}H_8O$ β-Naphtol, $C_{10}H_8O$	
295		Fluoren, $C_{13}H_{10}$			
305		Anthracendihydrür, $C_{14}H_{12}$			
340		Phenanthren, $C_{14}H_{10}$			
350		Reten, $C_{18}H_{18}$		Pyrokresol, $C_{13}H_{14}O$	
355			Carbazol, $C_{12}H_9N$		
über 360	Paraffin	Anthracen, $C_{14}H_{10}$			Acridin, $C_{13}H_9N$
		Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$			
		Fluoranthren, $C_{16}H_{10}$			
		Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$	Phenylnaphtyl-carbazol, $C_{22}H_{17}N$		
		Pyren, $C_{16}H_{10}$			
		Chrysen, $C_{18}H_{12}$			
		Parachrysen, $C_{20}H_{14}$			

	Bunsen	Blochmann	Fischer I	Fischer II
Benzol, C_6H_6	1,33	0,66	0,69	0,59
Propylen, C_3H_6	1,21	0,72	0,37	0,64
Aethylen, C_2H_4	2,55	2,01	2,11	2,48
Methan, CH_4	34,02	35,28	37,55	38,75
Wasserstoff	46,20	52,75	46,27	47,60
Kohlenoxyd	8,88	4,00	11,19	7,42
Kohlensäure	3,01	1,40	0,81	0,48
Sauerstoff	0,65	—	Spur	0,02
Stickstoff	2,15	3,18	1,02	2,02

Der Brennwerth der Bestandtheile des Leuchtgases ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Mol.-Gewicht	Wasser von 0° als Verbrennungsproduct		Wasserdampf von 20° Verbrennungsproduct	
		1 Mol.	1 cbm [1])	1 Mol.	1 cbm
		hw	w	hw	w
Benzoldampf, C_6H_6	78	7870	35 290	7546	33 830
Propylen, C_3H_6	42	5000	22 420	4676	20 970
Aethylen, C_2H_4	28	3412	15 300	3196	14 330
Methan, CH_4	16	2135	9 574	1919	8 610
Wasserstoff, H_2	2	690	3 090	582	2 610
Kohlenoxyd, CO	28	682	3 058	682	3 058

Für 1 cbm Leuchtgas mittlerer Zusammensetzung ergibt sich darnach folgender Brennwerth berechnet auf Wasser von 0° und Wasserdampf von 20° als Verbrennungsproducte:

	Zusammensetzung	Brennwerth Wasser	Brennwerth Dampf von 20°
Benzol	0,8	282 w	270 w
Propylen	0,7	157	147
Aethylen	2,3	351	330
Methan	36,0	3445	3100
Wasserstoff	48,0	1483	1253
Kohlenoxyd	8,0	244	244
		5962 w	5344 w

Nun geben 100 k guter Gaskohlen (von je etwa 8000 w = 80 hw Brennwerth) bei sorgfältigem Betriebe 29 bis 30 cbm Leuchtgas, 1 k Kohle also 0,3 cbm Gas, entsprechend rund 1600 w. Das bei der Entgasung der Steinkohlen gewonnene Leuchtgas entspricht also rund 20 Proc. des Gesammtbrennwerthes der Kohlen. Allerdings erhält man als Nebenproducte von 100 k Kohlen 50 bis 70 k Koks, wovon aber je nach Art der Feuerung noch 10 bis 20 k zum Heizen der Retorten erforderlich sind, ferner Theer, Ammoniakwasser und Reinigungsmasse, deren Werth aber ungemein schwankend ist [2]). Können diese Stoffe gut verwerthet werden, so können sich die Kosten der Leuchtgasgewinnung ungemein niedrig stellen, wie nachfolgende Zusammen-

1) Der Brennwerth von 1 cbm Gas ergibt sich aus der Erwägung, dass das Mol.-Gewicht in k = 22,3 cbm. Hierbei ist angenommen, dass das bei der Verbrennung gebildete Wasser sich auf 0° abkühle. Da aber bei allen Feuerungen das Wasser als Dampf entweicht, so ist es vorzuziehen, die Brennwerthbestimmungen auf Wasserdampf von etwa 20° zu berechnen, d. h. für je 1 k Wasser 600 w (= 6 hw) abzuziehen.

2) In Breslau z. B. schwankte in den letzten 10 Jahren der Preis für 100 k Theer zwischen 2, 3 und 6, 8 Mark, für 100 k Ammoniakwasser zwischen 0,36 bis 1,4 Mark.

stellungen aus den Berichten der Gaswerke der Stadt Köln für die Betriebsjahre vom 1. April 1882/83, 1886/87 und 1888/89 zeigen.

		1882/83	1886/87	1888/89
Gesammterzeugung an Gas . .	cbm	13 447 880	16 963 630	19 394 800
nutzbar	„	12 387 191	15 605 456	18 091 997
Gasverlust	„	1 058 489	1 357 374	1 302 803
Aus 1000 k westfälischer Kohle wurden erzeugt:				
Gas	cbm	298,48	295,88	296,74
nutzbares Gas	„	274,94	272,19	276,45
verkäuflicher Koks	k	601	620	571
Theer	„	49	45	44,5
Schwefelsaures Ammoniak . . .	„	9,4	10	9,3
Ausgaben:	Mark	640 516	985 126	—
(davon für Kohlen	„	430 440	575 551	641 042)
Einnahmen:				
Koks	Mark	255 387	294 340	349 701
Theer	„	119 773	31 988	69 639
Ammoniak	„	133 693	91 281	103 702
Ferrocyan	„	19 996	17 293	18 140

1 cbm Leuchtgas kostete daher auf der Fabrik (ohne Verzinsung, Rohrnetz u. dergl.) im Jahre 1882/83 nur 0,83 Pfg., dagegen 1886/87 über 3 Pfg. Dieses erklärt sich daraus, dass, während im Jahre 1882/83 die Einnahmen für die Nebenproducte die Kosten der Kohlen um fast 100 000 Mark übertrafen, sie im Jahre 1886/87 um 170 000 Mark darunter blieben [1]).

Die Preise der Nebenproducte würden voraussichtlich noch mehr heruntergehen, wollte man das Leuchtgas nun auch allgemein als Heizgas und Kraftgas anwenden, was übrigens schon deshalb sehr schwierig wäre, weil sich nur verhältnissmässig wenig Kohlen zur Herstellung von Leuchtgas eignen.

Generatorgas. Um den nach der Entgasung der Kohlen verbleibenden festen Kohlenstoff (Koks) zu vergasen, muss Sauerstoff zugeführt werden. Dieses kann geschehen durch freien Sauerstoff (atmosphärische Luft) oder durch gebundenen (Wasser, Kohlensäure). Hierbei kommen folgende Reactionen in Frage:

Reaction	Wärme im Feuerraum	Brennwerth des erhaltenen Gases
1. $C + O_2 = CO_2$		
976 hw	976 hw	0
2. $C + O = CO$		
294	294 „	682 hw
3. $C + CO_2 = 2\,CO$		
$-976 \quad +588$	-388 „	1364 „
4. $C + H_2O = CO + H_2$		
$-582 \quad +294$	-288 „	1264 „ [2])
$-690 \quad +294$	-396 „	1372 „ [3])
5. $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$		
$-1164 \quad +976$	-188 „	1164 „ [2])
$-1380 \quad +976$	-404 „	1380 „ [3])

Somit entsteht nur bei der Vergasung des Kohlenstoffes durch freien Sauerstoff Wärme, bei Verwendung von gebundenem Sauerstoffe wird Wärme gebunden, welche von aussen zugeführt (bei der Vergasung in Retorten) oder in der Kohle

1) Im Jahre 1881/82 war es sogar vortheilhaft, 20 077 cbm Leuchtgas unter den Retorten zu verbrennen und dafür entsprechend Koks zu verkaufen.

2) Für Wasserdampf von 20°.

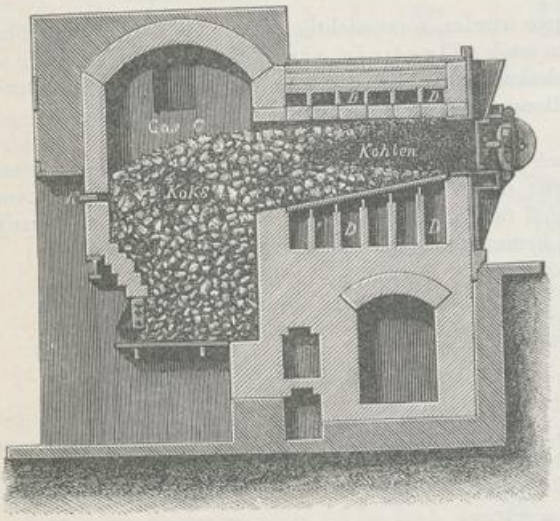
3) Für flüssiges Wasser als verbr. Proc.

selbst durch Miteinführung von freiem Sauerstoffe (Luft) erzeugt werden muss. Letzteres kann wieder getrennt oder gleichzeitig geschehen.

Bei Koksgeneratoren (S. 78) ist die Vergasung möglichst der ersten Gleichung entsprechend einzurichten, da die nach der zweiten entstehende Kohlensäure ja keinen Brennwerth mehr hat. Die bei der Vergasung von 12 k Kohlenstoff gebildeten 28 k oder 22,3 cbm Kohlenoxyd haben somit einen Brennwerth von nur 682 hw, statt 976 hw der ursprünglichen Kohle. Die 294 hw, welche im Generator entwickelt sind, d. h. 30 Proc. des Gesammtbrennwerthes der Koks, werden ebenfalls verwerthet, wenn die Gase mit der vollen Temperatur in die Feuerung treten, wie dieses bei den in die Retortenöfen hineingebauten Koksgeneratoren der Leuchtgasfabriken ja meist der Fall ist. Sie sind aber vollständig verloren, wenn man das Gas auf die Lufttemperatur abkühlen lässt, wie zweifellos erforderlich, wenn von einer allgemeinen Einführung des Gases die Rede sein soll.

Auch die meisten der in der Industrie verwendeten Gasfeuerungen lassen einen Theil dieser Wärme verloren gehen, da nur wenige Betriebe so wie die Leuchtgasherstellung den Gaserzeuger unmittelbar unter oder neben dem Verbrennungsraum haben. Man gibt in sehr vielen Fällen, z. B. bei den für Glashütten, Eisenhütten und dergleichen verwendeten Siemens'schen Gasfeuerungen, einen Theil der Wärme verloren, um dafür einen einfachen Betrieb zu erhalten (vgl. S. 41).

Fig. 28.



Abgesehen von Leuchtgasfabriken verwendet man in der Regel für Gasfeuerungen nicht Koks, sondern Kohlen. In diesen werden die Kohlen erst entgast, dann durch den zugeführten Luftsauerstoff vergast, so dass man ein Gemisch von Leuchtgas mit Koksgeneratorgas erhält. Beim Generator von Lürmann werden diese beiden Vorgänge möglichst getrennt gehalten. Die Kohlen werden ununterbrochen durch Maschinenkraft in die Retorte *A* (Fig. 28) eingeführt und in derselben vorgeschoben. Durch die Kanäle *D* entweichen die von der Feuerung abziehenden noch heissen Verbrennungsgase, um die zur theilweisen Entgasung der Kohlen erforderliche Wärme zu liefern. Der gebildete Koks wird in dem Schachte *B* durch den eintretenden atmosphärischen Sauerstoff vergast, das gebildete Mischgas entweicht durch die Oeffnung *G*.

Bei der Gasfeuerung von Boetius liegen, wie Längsschnitt und Querschnitt (Fig. 29 und 30) zeigen, unter dem Herde zwei Generatoren *A*. Dieselben werden durch geneigte Ebenen *C*, schräg liegende Roste *D* und nach oben sich verengende Seitenwände *N* gebildet. Die bei *B* eingefüllten Kohlen entgasen, der Koks vergast auf dem Rost *D*, so dass die Gase bereits mit hoher Temperatur in den Flammenkanal *K* eintreten. Die durch die Seitenkanäle *F* zugeleitete atmosphärische Luft

erwärmt sich an den Seitenwänden *N* des Generators und in den horizontalen Kanälen *H*, tritt aus einer Anzahl seitlicher Oeffnungen in den Gasstrom ein, die Flamme um-

Fig. 29.

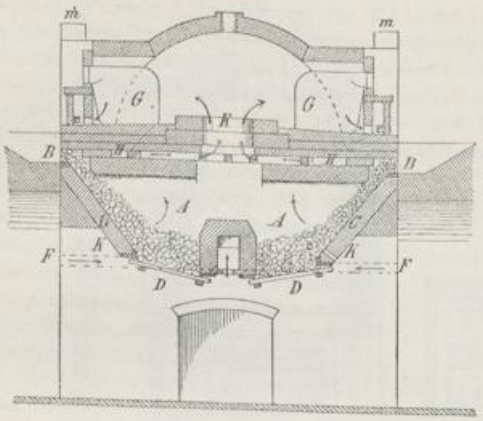
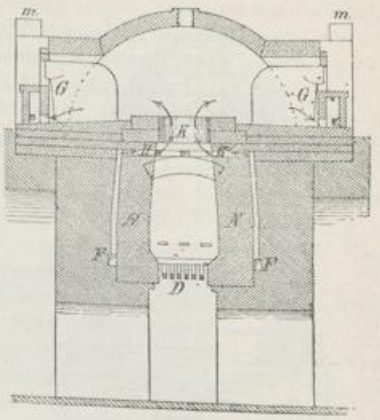
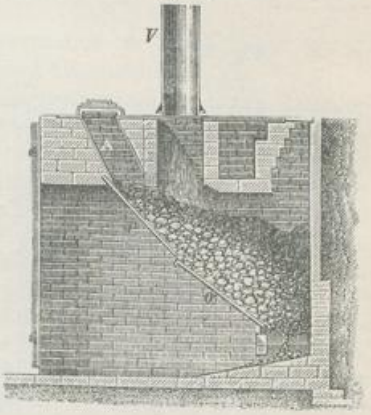


Fig. 30.



spielt die Häfen *G*, während die Rauchgase durch kleine Kamine *m* entweichen (vgl. J. 1883, 596). — Eine grosse Verbreitung hatte der Generator von F. Siemens. Die durch Schacht *A* (Fig. 31) eingeführten Kohlen rutschen allmählich auf dem Roste *p o* herunter, die gebildete Schlacke wird unten entfernt, das Brenngas entweicht durch Rohr *V* oder seitlich.

Fig. 31.



Gaserzeuger für Holz oder Kohle, von welchem Fig. 32 und 33 (S. 40) Schnitte zeigen, bewährt sich nach E. G. Odelstjerna (J. 1895).

Blezinger empfiehlt länglich viereckige Schachtgeneratoren mit Doppelrost (Fig. 34 und 35, S. 40); die Generatorgase entweichen seitlich, so dass die eingefüllten Kohlen langsam entgasen (J. 1892, 97).

Je nach Art der verwendeten Kohle und den Betriebsverhältnissen ist die Zusammensetzung des Generatorgases verschieden. Ein Theil des Leuchtgases wird dabei zersetzt, indem Kohlen, bevor sie entgast sind, bereits von dem zugeführten Sauerstoffe getroffen und so das Gas theilweise verbrannt wird. Dadurch werden die schweren Kohlenwasserstoffe, namentlich aber wird der Wasserstoff oxydirt. Das gebildete Wasser wird dann durch den glühenden Koks wieder mehr oder weniger vollständig zerlegt. Wird ferner der Generator „heiss" geführt, was meist der Fall ist, wenn kein Wasserdampf unten eingeleitet wird, so treten auch die (S. 33) erwähnten Zersetzungen ein, wodurch der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen meist gering ist (etwa 0,2 Proc.).

Damit ist aber die Anzahl der möglichen Umsetzungen noch nicht beendigt. So wird Wasserdampf von Kohlenstoff in der besprochenen Weise zerlegt. Nach Naumann und

Pistor wird Holzkohle von trockenem Kohlendioxyd erst bei 530 bis 560° theilweise in Kohlenoxyd übergeführt. Trockenes Kohlendioxyd wird durch Wasserstoff selbst beim Erhitzen auf 900° nicht zu Kohlenoxyd reducirt. (Vgl. J. 1888, 123.) Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf

Fig. 32.

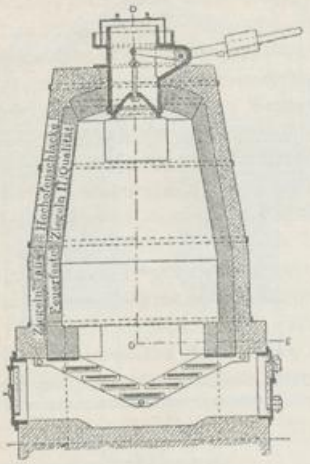


Fig. 33.

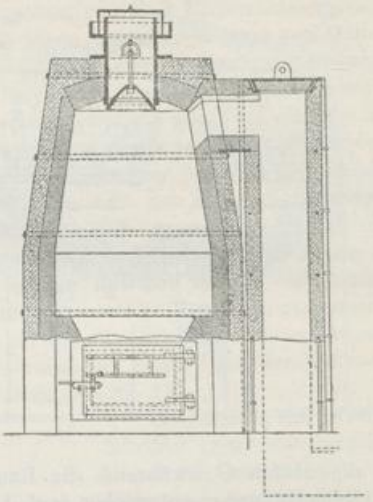


Fig. 34.

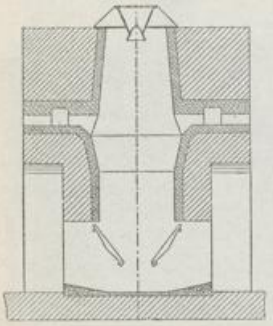
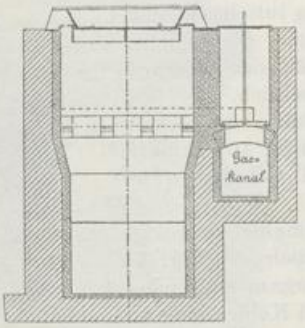


Fig. 35.



Wasser beginnt bei etwa 600° unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff. Werden dagegen Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichenden Mengen Sauerstoff erhitzt, so verbrennt nach Versuchen von R. Bunsen u. a. wesentlich mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd, so dass die Verwandtschaft des Sauerstoffes zum Wasserstoffe grösser ist, als zum Kohlenoxyd. Die Vorgänge im Generator sind daher sehr verwickelter Natur und erst zum Theil bekannt, so dass man sich vorläufig damit begnügen muss, die Endproducte festzustellen.

Die Gase aus dem Sammelkanale von 8 Siemens'schen Generatoren in Essen hatten nach Versuchen des Verf. z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V	Mittel	
Kohlensäure . . .	6,99	5,50	5,89	3,96	4,04	5,3	30,9
Kohlenoxyd . . .	22,84	26,01	22,61	24,02	23,01	23,7	
Methan	2,99	2,46	1,39	1,63	0,92	1,9	
Wasserstoff	10,30	8,02	5,50	4,83	3,92	6,5	
Stickstoff	56,88	58,01	64,61	65,56	68,11	62,6	

1 k Kohle gab 4,52 cbm Generatorgas; 1 cbm desselben hatte einen Brennwerth von 1058 w, somit die 4,52 cbm 4760 w, während die verwendete Kohle einen Brennwerth von 7950 (Wasserdampf von 20°) hatte. Das Gas, auf Lufttemperatur abgekühlt, enthielt daher nur 60 Proc. des Brennwerthes der Kohle, die übrige Wärme war zur Erhitzung des Gases verwendet. Thatsächlich ergab die Temperaturbestimmung (mit Platincylinder, S. 5) der aus den Genera-

toren in die Hauptgasleitung tretenden Gase 690°, am Ende der Leitung unmittelbar vor den Schweissöfen aber (mit Quecksilberthermometer) nur 101°.

Man gibt also hier nicht nur die bedeutenden Wärmemengen verloren, welche die freiliegenden Generatoren durch Leitung und Strahlung abgeben, sondern auch noch etwa 850 w für je 1 k Kohle, welche die lange Leitung abgibt, während nur fast 140 w von der Eigenwärme des Gases der Feuerung zugeführt werden; zusammen also 4900 w. Dieser freiwillige Verlust wird da durch die Vereinfachung und Gleichmässigkeit des Betriebes ausgeglichen, wo die Kohlen nicht theuer sind.

Pulverförmige Brennstoffe lässt Perret in derselben Weise, wie bei den bekannten Kiesöfen, über Platten der Zugrichtung entgegenführen. Hier sind die Platten jedoch mit gegen einander versetzten Löchern *a* (Fig. 36) versehen, so dass der pulverförmige Brennstoff kegelförmige Haufen bildet, zwischen denen die Luft hinzieht. Der Gaserzeuger von Dinz für pulverförmige Brennstoffe (Fig. 37) ist beachtenswerth. Aehnlich ist der von Dubbs, während Blezinger einen drehbaren Gaserzeuger vorschlägt (J. 1892, 97).

Fig. 36.

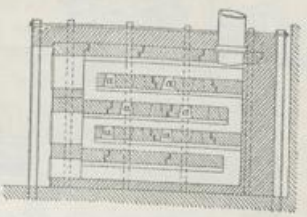
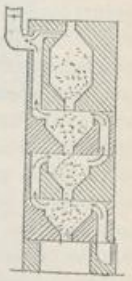


Fig. 37.



Die Vergasung des Kohlenstoffes durch Kohlensäure $C + CO_2 = 2CO = -388$ hw kommt als Nebenreaction in Frage, um die im Generator gebildete Kohlensäure wieder in Kohlenoxyd überzuführen.

Fr. Siemens will die Kohlensäure der Verbrennungsgase in dieser Richtung verwerthen. Wenn also bei der bisherigen Siemens-Feuerung die Verbrennungsgase durch zwei Wärmespeicher abgeführt werden, während in den beiden anderen durch die in der Steinfüllung aufgespeicherte Wärme Generatorgas und Luft vorgewärmt werden, entweicht bei der neuen Einrichtung etwa die Hälfte der Verbrennungsgase durch den Wärmespeicher für Luft, die andere Hälfte wird in den Generator geblasen. — Eine derartige Anlage ist in den Pather Iron and Steel Comp. Werken in Wishaw seit einiger Zeit im Betriebe. Die aus dem mit Füllvorrichtung *F* (Fig. 38 bis 41, S. 42) versehenen Generatoren *B* entwickelten Gase entweichen bei *C*, gehen durch die offene Klappe *D'* in den Raum G_1, treffen bei *hg'* mit der im Wärmespeicher *A'* erwärmten, durch Kanal *K'* und Oeffnung *H'* zutretenden Luft zusammen, die Flamme durchzieht den Schmelzofen *E*, die Verbrennungsgase entweichen bei *hg* theils bei *H* durch Kanal *K* und Wärmespeicher *A*, theils werden sie vom Raume *G* aus durch das Strahlgebläse *I* bei *L* unter den Rost *N* des Generators geblasen, dessen Aschenfallthür *Q* geschlossen ist. Nach einiger Zeit wird bei *J* und *D* umgesteuert und die Gase nehmen den umgekehrten Weg.

Die über eine derartige Anlage von Head und Pouff gemachten Angaben sind unzutreffend (J. 1890, 190; 1893, 113). Zuverlässige Angaben über andere derartige Anlagen liegen nicht vor, so dass die in Prospecten u. dgl. gemachte Behauptung, durch diese Regeneration von Kohlenoxyd würden gewaltige Mengen Brennstoff gespart, zweifelhaft ist.

Die zur Vergasung von 12 k Kohlenstoff durch Kohlensäure erforderlichen 388 hw müssen durch Eigenwärme der Verbrennungsgase zugeführt werden. Bei Verwendung von Verbrennungsgasen, welche aus 20 Proc. Kohlensäure und 80 Proc. Stickstoff bestehen, würden für 12 k Kohlenstoff 111,5 cbm Verbrennungsgase (22,3 cbm Kohlen-

säure und 89,2 cbm Stickstoff) erforderlich sein, und 133,8 cbm Generatorgase (44,6 cbm Kohlenoxyd und 89,2 cbm Stickstoff) entstehen, bestehend aus

Kohlenoxyd	33,3 Proc.
Stickstoff	66,7 „

1 cbm dieses Gases hätte einen Brennwerth von 1018 w, ist also nicht besser, als ein mit Wasserdampf erzeugtes Generatorgas. Wird die specifische Wärme obiger Ver-

Fig. 38.

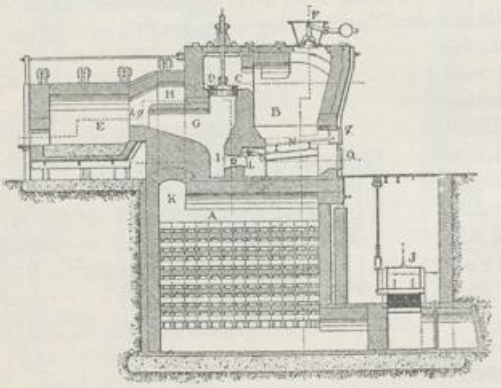
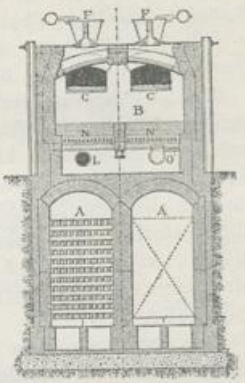


Fig. 39.



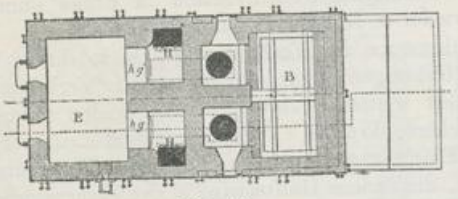


Fig. 40.

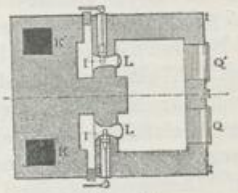


Fig. 41.

brennungsgase auch zu 0,36 angenommen, so müssten doch zur Durchführung der Reaction noch

$$38\,800 : (111{,}5 \,.\, 0{,}36) = 970$$

die Gase 970° heisser eintreten, als die Reaction erfordert. Die Reaction erfordert aber 800 bis 1000°, die Gase müssten also mit über Platinschmelzhitze in den Generator eingeführt werden, was doch ausgeschlossen ist. Ohne gleichzeitige Zufuhr von freiem Sauerstoff ist daher diese Reaction unmöglich. Ob das Verfahren überhaupt vortheilhaft ist, muss erst noch bewiesen werden. Die überschüssige Wärme der abziehenden Gase wird auf andere Weise wohl besser ausgenützt werden können.

Bei der Vergasung des Kohlenstoffes durch Wasserdampf sind fast genau dieselben Wärmemengen erforderlich, ob $CO + H_2$ oder $CO_2 + 2H_2$ erzeugt wird. Selbstverständlich haben die betreffenden Gasgemische auch fast denselben Brennwerth, bezogen auf flüssiges Wasser. Das Gas nach Gleichung

$$(4)\ C + H_2O = CO + H_2 = -\ 396 \text{ hw}$$

hat einen Brennwerth (für 12 k Kohlenstoff = 44,6 cbm Gas) von 1372 hw, das nach

$$(5)\ C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 = -\ 404 \text{ hw}$$

einen solchen von 1380 hw. Das erste Gas besteht aus 50 Proc. Kohlenoxyd und 50 Proc. Wasserstoff, das zweite aus 33,3 Proc. Kohlensäure und 66,7 Proc. Wasserstoff. Bei der Verbrennung erhält man aber

$$CO + H_2 + O_2 = CO_2 + H_2O \text{ und } CO_2 + 2H_2 + O_2 = CO_2 + 2H_2O,$$

somit von letzterem Gase doppelt so viel Wasser, welches dampfförmig mit den Verbrennungsgasen entweicht und daher erhebliche Wärmeverluste bedingt.

Nach Gleichung 4. (S. 37) erfordert die Zersetzung von 18 k Wasserdampf von 20° 288 hw. Dieser Umstand kommt bei jedem Generator in Frage, da die eingeführte atmosphärische Luft stets Wasserdampf enthält. Man hatte nun schon lange beobachtet, dass durch Einlassen von Wasser in den Aschenfall, namentlich bei Koksgeneratoren, Roste und Mauerwerk des Generators geschont werden, oft auch die Entfernung der Schlacke erleichtert wird. Infolge dessen wird unter den Rost der Generatoren sehr oft Wasser oder Wasserdampf geführt. Ist der Generator unmittelbar in den Retortenofen eingebaut, so ist mit dieser Wasserzuführung zweifellos ein Wärmeverlust verbunden, der um so grösser ist, mit je höherer Temperatur die Verbrennungsgase entweichen. Je 18 k Wasser, welche im Generator zersetzt werden, entziehen ihm nach Gleichung 4. 396 hw, welche der entstehende Wasserstoff allerdings beim Verbrennen wieder mehr entwickelt; das zurückgebildete Wasser entführt aber als Dampf von 1000° rund 200 hw, bei Anwendung von Wärmespeichern (Regeneratoren) mit 500° immer noch rund 150 hw. Ob dieser Verlust durch die erwähnten Vortheile ausgeglichen wird, hängt von örtlichen Verhältnissen ab; im allgemeinen wird es nicht der Fall sein. Wird dagegen der eingeführte Wasserdampf durch die sonst verloren gehende Wärme der abziehenden Verbrennungsgase erzeugt, so wird dieser Wärmeverlust um 110 bis 120 hw geringer; ganz würde er nur dann verschwinden, wenn der kostenlos erzeugte Wasserdampf mit derselben Temperatur in den Generator eingeführt würde, mit welcher die Verbrennungsgase die Anlage verlassen.

So hatten z. B. nach früheren Versuchen des Verf. die Gase aus einem Klönne'schen Generator ohne (I) und dann mit (II) Einführung von Wasserdampf im Mittel folgende Zusammensetzung:

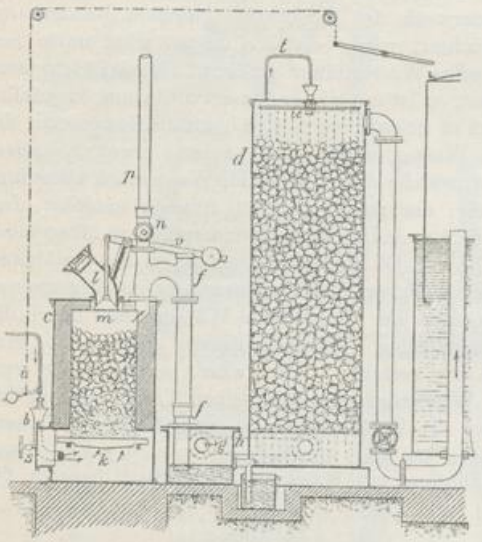
	I	II
Kohlensäure	2,0	6,9
Kohlenoxyd	29,4	26,0
Methan	Spur	0,4
Wasserstoff	1,9	14,0
Stickstoff	66,7	52,8

1 k Koks mit 92,7 Proc. Kohlenstoff gab im ersten Falle 5,47 cbm Gas mit einem Brennwerthe von 5205 w = 69 Proc., im zweiten 5,15 cbm mit 6150 w = 82 Proc. Die Wärme, welche letzteres Gas bei der Verbrennung mehr liefert, ist aber im Generator durch die Zersetzung des Wassers gebunden, so dass die Temperatur der Gase beim Eintritt in den unmittelbar über dem Generator liegenden Retortenofen entsprechend weniger heiss ist. Da aber die Gase mit 600° in den Schornstein gingen, so betrug der Wärmeverlust für je 1 k Koks durch den Wasserdampf etwa 150 w mehr als beim ersten Generator.

Günstiger stellt sich die Einführung von Wasserdampf, wenn der Generator von der Verwendungsstelle entfernt liegt, so dass ein mehr oder weniger grosser Theil der Eigenwärme des erzeugten Gases an die Umgebung verloren geht. Wird das Gas vor der Verwendung auf Lufttemperatur abgekühlt, so erscheint dieser sein höherer Brennwerth zunächst als unmittelbarer Gewinn, welcher aber um so geringer wird, mit je höherer Temperatur die Verbrennungsgase entweichen und je geringer die Abkühlung des Generatorgases ist. Die Einführung von Wasserdampf in die Generatoren ist somit keineswegs allgemein zu empfehlen, da sie in den meisten Fällen mit Wärmeverlust verbunden ist; ob dieser durch die sonstigen Bequemlichkeiten ausgeglichen wird, hängt, wie gesagt, von örtlichen Verhältnissen ab.

Mischgas [1]). Es hat nicht an Versuchen gefehlt, derartige wasserstoffreiche Generatorgase allgemeiner als Heiz- und Kraftgas zu verwenden. Neuerdings ist dieser Gedanke von Dowson praktisch verwirklicht. Der Apparat wird wohl kaum noch so gebaut, wie die Patentschrift angibt (J. 1887, 189). Die von der Deutzer Gasmotorenfabrik gebaute Abänderung desselben besteht aus einem kleinen Dampfkessel, einem Gaserzeuger *c* (Fig. 42) mit Vorlage, einem oder mehreren Scrubbern *d* und einem Gasbehälter. Der kleine Dampfkessel mit sehr geringem Wasserraum hat eine senkrechte Feuerbüchse, welche mit einem Deckel geschlossen ist. In der Feuerbüchse ist oberhalb des Feuers ein spiralförmig gebogenes schmiedeisernes Rohr befestigt, welches der Dampf auf seinem Wege aus dem Kessel nach dem Injector *b* durchströmt, um darin überhitzt zu werden. Der überhitzte Wasserdampf bläst durch das Strahlgebläse *b* Luft in den unter dem Rost des Generators befindlichen Aschenfall *k*. Letzterer ist durch die Reinigungsthür *s* während des Betriebes luftdicht verschlossen. Ueber dem Rost schliesst sich der mit feuerfesten Steinen ausgefütterte Schacht *m* des Generators an, welcher mit glühendem Brennstoff gefüllt ist. Der Fülltrichter *l* ist während des Betriebes durch einen Kegel verschlossen, der mittels Hebel und Gegengewicht luftdicht gegen den Rand des Trichterrohres gedrückt wird. In den über dem Kegel befindlichen Raum *l* des Trichters wird der Brennstoff eingefüllt, worauf derselbe durch einen Deckel dicht verschlossen wird. Lässt man durch Anheben des Gegengewichtes *v* den Kegel nach abwärts sinken, so fällt der im Trichter befindliche Brennstoff in den Generatorschacht, der hierauf durch den Kegel wieder verschlossen wird. Durch diese Art der Beschickung wird der Austritt des Gases aus dem Generator verhindert. — Der beim Anheizen des Apparates entwickelte Rauch, sowie das bei Beginn des Anblasens erzeugte minderwerthige Gas werden durch das Rohr *p* abgeführt. Letzteres wird durch den Hahn *n* abgesperrt, wenn das Gas durch die Vorlage nach dem Scrubber und Gasbehälter gehen soll. Das im Generator erzeugte Gas tritt durch das Rohr *f* in die Vorlage *g*. Die Tauchung des ersteren in das in der Vorlage befindliche Wasser verhindert das Zurücktreten von Gas aus dem Gasbehälter in den Generator, wenn in letzterem die Gaserzeugung unterbrochen ist. Aus der Vorlage *g* wird das Gas durch das Rohr *h* dem Scrubber *d* zugeführt, ein

Fig. 42.



1) Die zunehmende Bedeutung wasserstoffreicher Generatorgase als Kraftgas macht eine kurze Bezeichnung derselben wünschenswerth, welche sie von dem, mit der ursprünglichen Temperatur verwendeten Koksgeneratorgas der Gasanstalten und dem Wassergas unterscheidet. Da man durch Mischen von Wassergas (S. 48) und dem beim sogen. Heissblasen erhaltenen Generatorgas ein Gemenge gleicher Zusammensetzung erhält, so ist die Bezeichnung Mischgas passend.

cylindrisches Gefäss aus Eisenblech, dessen Koksfüllung durch die Rohrleitung *u* fortwährend mit Wasser berieselt, welches durch das Rohr *t* zugeführt wird. Das Wasser, welches sich im unteren Theil des Scrubbers sammelt, gelangt durch ein besonderes Rohr in die Vorlage, aus welcher es durch einen Ueberlauf austritt. Der im Scrubber befindliche Koks wird, nachdem er zum Reinigen nicht mehr benutzt werden kann, zur Heizung des kleinen Dampfkessels oder anderweitig verbraucht. Ist der Gasbehälter mit Gas angefüllt, so wird der Dampfhahn *i*, welcher durch eine Kette mit der Gasbehälterglocke in Verbindung steht, selbstthätig geschlossen. Hierdurch wird der in den Aschenfall *k* des Generators eintretende Gebläseluftstrom nahezu abgesperrt und die Gaserzeugung so lange vermindert, bis durch ein Sinken der Gasbehälterglocke der Dampfhahn *i* sich wieder öffnet.

An zwei verschiedenen Tagen zwei Apparaten einer Hannoverschen Fabrik vom Verf.[1]) entnommene Proben ergaben im Durchschnitt:

Kohlensäure	7,2 Proc.
Kohlenoxyd	26,8 „
Methan	0,6 „
Wasserstoff	18,4 „
Stickstoff	47,0 „

1 k des verwendeten Anthracits gibt rund 4,8 cbm Gas, 1 cbm Gas hat einen Brennwerth von 1345 w, die 4,8 cbm somit 6456 w. Die Gase verliessen den Generator mit 495°, entführten daher, wenn das Dampfluftgemisch 95° hatte, 6 hw. Bei rund 78 hw Brennwerth des Anthracits ergibt sich somit folgende Wärmeausnutzung:

Gas, Brennwerth	6456 w	82,8 Proc.
Gas, Eigenwärme	600 „	7,7 „
Verlust durch Leitung und Strahlung	744 „	9,5 „

Die 9,5 Proc. Verlust durch Leitung und Strahlung lassen sich vermindern, wenn der Eisenmantel des Generators mit Wärmeschutzmittel bekleidet und die Decke nicht, wie es jetzt geschieht, mit Wasser bedeckt wird. Ein Theil dieser Wärme wird dann zur weiteren Zersetzung von Wasserdampf bez. Kohlensäure verwendet werden, ein anderer Theil, besonders der jetzt in das Wasser übergehende, aber zur Erhöhung der Eigenwärme des Gases dienen. Diese Eigenwärme des Gases könnte aber durch einfache Vorrichtungen zur Vorwärmung des Dampfluftgemisches verwerthet werden.

Mischgaserzeuger von J. W. Taylor besteht aus einem cylindrischen Schacht aus Eisenblech, ist mit Glocken-Aufgebevorrichtung *A* (Fig. 43, S. 46), feuerfester Ausfütterung *M* und durch Thüren *D* geschlossenem Aschenfall versehen; in denselben wird durch ein Dampfstrahlgebläse *I* Wind eingeführt. Dieser tritt durch das Centralrohr *K* ein, welches als Drehzapfen für die ringförmige, von aussen mittels der Kurbel *E* drehbaren Platte *G* dient. Die Verbrennungszone beginnt 0,10 m über dem Windeintrittskegel; sobald dieselbe steigt, was man durch die Schaulöcher *B* erkennt, wird sie mit der ganzen Brennmaterialmasse auf die richtige Höhe zurückgebracht, indem man, ohne den Wind abzustellen, die Platte *G* dreht. Der Apparat bewährt sich (J. 1894, 89).

Beim Mischgasapparat von Matter & Cp. in Rouen besteht der Gaserzeuger *A* (Fig. 44, S. 46) aus einem mit feuerfestem Material *K* ausgefütterten Blechcylinder; zwischen letzterem und den Steinen *K* befindet sich noch eine Isolirschicht *L* aus Sand. Der von den Roststäben *C* getragene Brennstoff wird durch den Fülltrichter *MN* eingeführt. Ein zweiter schräg gestellter Rost aus wenigen grösseren Platten *D* verhindert das Hineinfallen der Kohle in den Aschenfall und zertheilt den der glühenden Kohlenschicht zugeführten Luftstrom. Durch einen bei *W* angedeuteten Hahn tropft ein dünner Wasserstrahl in den Trog *E*, wo er sich erwärmt und in

1) J. 1889, 391; 1891, 84; 1893, 108; 1894, 81.

Tropfen in den Aschenfall hinabträufelt. Mit Vortheil wird dazu das vom Kühlmantel des Gasmotors abfliessende, schon vorgewärmte Wasser benutzt. Ein Theil des Wassers verdampft im Aschenkasten und gelangt in Dampfform in die glühende Brennstoff-

Fig. 43.

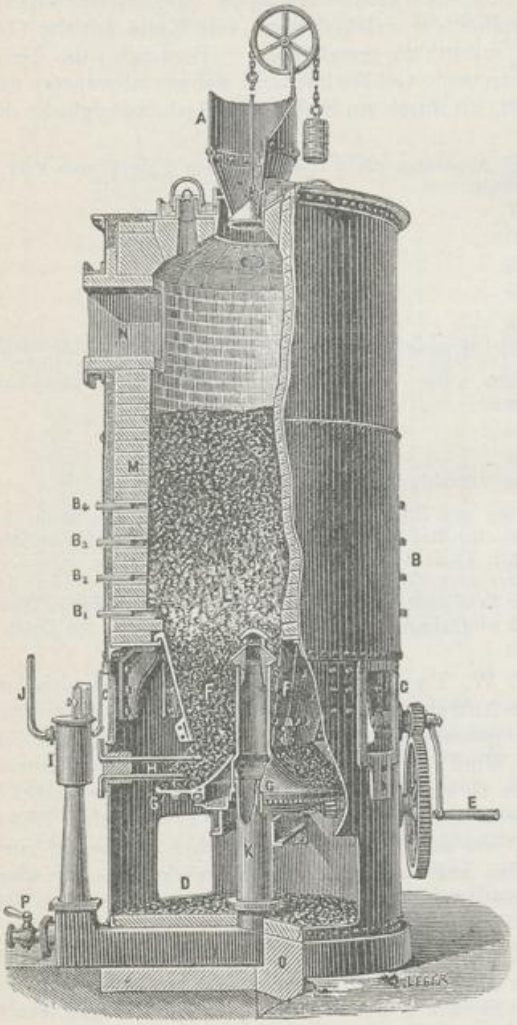
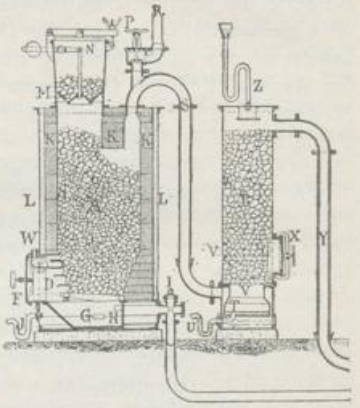


Fig. 44.



schicht, während der Ueberschuss des Wassers bei J abfliesst, um sicher zu sein, dass immer hinreichend Wasser vorhanden ist. Bei H tritt ein von einem kleinen Gebläse eingeblasener Luftstrom unter den Rost und führt den Wasserdampf mit. Das Gas tritt durch S in den Scrubber B unter Ueberwindung des geringen Widerstandes im Wasserverschluss T, durch welchen ein Zurücktreten nach dem Generator verhindert wird. Beim Durchstreichen der auf den Rosten V ruhenden Koksschicht bleiben die Staubtheilchen zurück und das Gas kühlt sich an dem durch den Syphon Z in Regenform einströmenden Wasser ab; das Kühlwasser fliesst bei U ab und das Gas gelangt durch Y in den Gasometer und zur Maschine. Durch das Mannloch X kann alle 2 bis 3 Monate die Koksfüllung herausgenommen werden, welche dann im Generator verbrannt wird. Der Gasometer wird immer voll gehalten und gestattet jederzeit den Beginn des Betriebes; dadurch kommt das Gebläse in Gang und bringt den Generator in kurzer Zeit auf die normale Betriebstemperatur. Gerade wie beim Mischgasapparat ein selbstthätiges Abstellen des Injectors erfolgt, wenn die Gasometerglocke ihren höchsten Stand erreicht hat, so öffnet sich hier ein Ventil J auf der Luftleitung selbst-

thätig, indem es mit der Gasometerglocke durch einen Drahtzug in Verbindung steht; die Luft entweicht dann ins Freie und die Gaserzeugung hört ganz oder theilweise auf. Die Füllung des Generators erfolgt alle 5 bis 6 Stunden; alle 24 Stunden wird durch *F* die Asche herausgenommen und das Feuer zwischen den Stäben *D* gestochert. Beim Abstellen des Motors öffnet man das Luftventil *J* bis zu einem bestimmten Hub und lüftet den Schieber *P* etwas. Dadurch entsteht während des Stillstandes ein leichter Luftzug durch den Generator, so dass man im Nothfall 1 oder 2 Tage lang das Feuer mit ganz geringem Aufwand brennend halten kann. Der Apparat wird empfohlen (J. 1895, 90).

Beim Mischgasverfahren sollte die Reaction $C + O_2 = CO_2$ nicht vorkommen. Bei der Zersetzung von Wasserdampf mit Kohle ergibt sich nach S. 37:

	Wärmeentwicklung im Gaserzeuger	Brennwerth des Gases
(4) $C + H_2O = CO + H_2$	288 hw	1264 hw
(5) $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ . . .	188 „	1164 „

Da in Gaserzeugern von der Reaction

(4) $C + = CO$	294 „	682 „

etwa 100 hw nutzbar gemacht werden, so erfordert Reaction 4 dreimal Reaction 2, Reaction 5 nur zweimal, somit

$$(6)\ 4C + 3O + H_2O = 4CO + H_2$$
$$(7)\ 3C + O_2 + 2H_2O = CO_2 + 2CO + 2H_2.$$

Darnach ergeben sich für 48 bezw. 36 k Kohlenstoff:

	Menge in cbm		Proc. Zusammensetzung	
	(6)	(7)	(6)	(7)
CO_2	—	22,3	—	11,4
CO	89,2	44,6	37,6	22,8
H	22,3	44,6	9,4	22,8
N	125,8	83,9	53,0	43,0
	237,3	195,4	100,0	100,0

Könnte im Gaserzeuger fast sämmtliche Wärme (durch Vorwärmung von Luft und Dampf) nutzbar gemacht werden, so könnte für zweimal Reaction 2, zweimal Reaction 4 und dreimal Reaction 5 erreicht werden:

$$(8)\ 4C + O_2 + 2H_2O = 4CO + 2H_2$$
$$(9)\ 5C + O_2 + 6H_2O = 3CO_2 + 2CO + 6H_2$$

Darnach ergeben sich für 48 bezw. 60 k Kohlenstoff:

	Menge in cbm		Proc. Zusammensetzung	
	(8)	(9)	(8)	(9)
CO_2	—	66,9	—	20,3
CO	89,2	44,6	41,1	13,6
H	44,6	133,8	20,4	40,7
N	83,5	83,5	38,5	25,4
	217,3	328,8	100,0	100,0

Also Gase von hohem Brennwerth; es ist daher eine möglichst gute Vorwärmung des verwendeten Dampfluftgemisches anzustreben. Da überschüssig zugeführter Wasserdampf die Temperatur heruntersetzt, so soll dieser möglichst vermieden werden. Nach Gleichung (8) kommen auf 44,6 cbm Sauerstoff oder 128 cbm Luft 36 k Wasserdampf.

Für kleinere Anlagen ist die Reinigung eines Gases von theerigen Stoffen sehr lästig, so dass diese meist Anthracit oder Koks vorziehen. Für grössere Anlagen würde die Abscheidung des Theeres verhältnissmässig einfacher sein, so dass diese in vielen

Fällen Steinkohlen, selbst Gaskohlen verwenden könnten. Das Gas würde dann wesentlich mehr Methan und auch etwa 0,5 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, somit werthvoller sein. Auch andere Rohstoffe, wie Braunkohle und Torf, könnten dann ins Auge gefasst werden, umsomehr da Braunkohlenkoks viel leichter Wasserdampf und Kohlensäure reducirt als Anthracit. Da diese Stoffe bei der Entgasung Kohlensäure, Wasserdampf und Theer geben, so wäre es für den Grossbetrieb unter Umständen vortheilhaft, mit der durch das gebildete Gas auf etwa 400° vorgewärmten Luft nach jeder Beschickung von oben nach unten zu blasen oder zwei Generatoren zu verbinden, um reiche Gase zu erzielen. Die wichtigste Verwendung für Mischgas ist die für Gaskraftmaschinen.

Auf das Verfahren von Mond, das Ammoniak des Mischgases zu gewinnen, sei verwiesen (J. 1889, 106; 1890, 496).

Wassergas. Dass Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet Wasserstoff nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, ist schon lange bekannt. Dementsprechend wurde wiederholt versucht, Holzkohlen, Koks oder Anthracit in liegenden oder stehenden Retorten zu erhitzen und dann Wasserdampf einzuleiten. Es wurde danach gestrebt, dass neben Wasserstoff wesentlich Kohlensäure entstand, welche man durch Kalkmilch oder Natronlauge entfernte. Das Gas wurde z. B. in Narbonne zur Beleuchtung verwendet. Das Verfahren ist überall als unvortheilhaft aufgegeben.

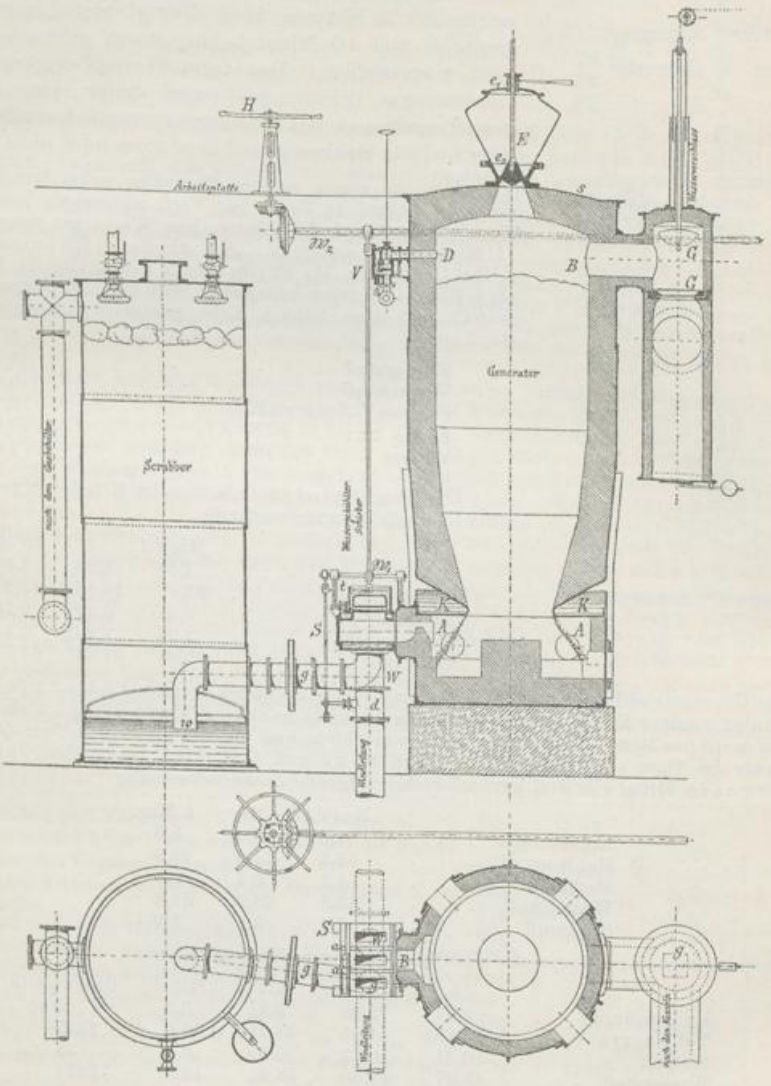
Um das Wassergasverfahren lebensfähig zu machen, mussten die von aussen erhitzten Retorten durch Schachtöfen ersetzt werden, in welche man abwechselnd Luft und Wasserdampf einblies. Dahin gehören die Vorrichtungen von Lowe[1]), Strong, Dwight u. A. Für deutsche Verhältnisse brauchbar wurde das Verfahren aber erst durch die auf den Werken von Schulz, Knaudt & Co. in Essen gemachten Fortschritte (J. 1887, 172).

Bei der in Essen und in Witkowitz angewendeten Vorrichtung tritt der durch Schieberventil V (Fig. 45 bis 47) regelbare Dampf bei D in den mit Koks gefüllten Generator; das gebildete Wassergas wird unten abgeleitet. Der wassergekühlte Schieber S sperrt den Windkanal ab, sobald der Gaskanal offen ist, und umgekehrt. Ebenso wird die in der Windleitung unterhalb der Windeinströmung W eingebaute Drosselklappe d geschlossen, sobald der Schieber den Gaskanal öffnet. Somit wird der Wind doppelt abgesperrt, um Explosionen zu verhüten. Werden die Schieberflächen undicht, so pufft die geringe Menge Knallgas bei den Oeffnungen a heraus. In Witkowitz ist nach Langer während des Warmblasens der Obertheil 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 Gasausströmkanal g zum Scrubber und das Schieberventil V. Während des Gasmachens sind geschlossen G und d; der Obertheil des wassergekühlten Schiebers schliesst den Windkanal und stellt die Verbindung vom Generator zum Scrubber her; V ist geöffnet. Die Verbindung zwischen Gasometer und Generator ist sodann nur durch den Wasserverschluss w im Scrubber, welcher 100 mm beträgt, gestört. Auf den Schieber S sind zwei Ständer t aufgeschraubt, in welchen eine Welle $\mathfrak{W}_1$ gelagert ist. Diese Welle steht mit der Steuerwelle $\mathfrak{W}_2$ in Verbindung. Die auf $\mathfrak{W}_1$ befindlichen Hebel bewegen den Obertheil von S, besorgen das Oeffnen und Schliessen von d und des Schiebers in V. Ein auf $\mathfrak{W}_2$ aufgekeilter Hebel besorgt das Oeffnen und Schliessen des Generatorgasventiles, $\mathfrak{W}_2$ wird durch das Handrad H gedreht. Die Anordnung ist

1) D. R. P. Nr. 3515; das Verfahren wird in zahlreichen Städten Nordamerikas thatsächlich angewendet. (Vgl. Leuchtgas.)

so getroffen, dass durch die Drehung von H nach einer Seite der Obertheil von S den Windkanal schliesst, den Gaskanal öffnet. Gleichzeitig wird d und G geschlossen, der Schieber von V geöffnet. Durch Drehung nach der anderen Seite wird der Obertheil

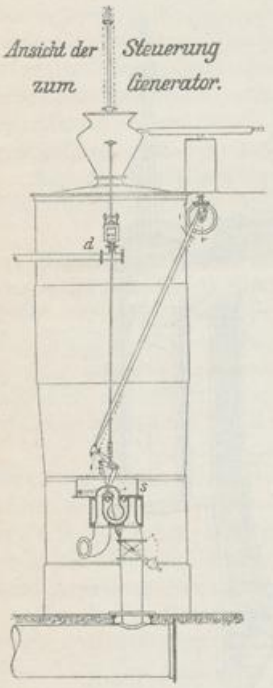
Fig. 45. Fig. 46.



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 das Rad H entsprechend zu drehen, um den Apparat entweder auf „Gasmachen“ oder „Warmblasen“ zu stellen. Durch Unvorsichtigkeit des Arbeiters kann somit kein Unglück

geschehen. Der Fülltrichter E ist so eingerichtet, dass, wenn e_1 geöffnet ist, e_2 zubleibt; wird e_1 geschlossen, so kann e_2 geöffnet werden. Es tritt also bei jedesmaligem Entleeren des Fülltrichters nur so viel Generatorgas ins Freie, als die Füllbirne fasst. In Witkowitz sind zwei Generatoren von je 10 cbm im Betriebe. Es wird abwechselnd 5 Minuten lang Dampf eingeblasen (Gas gemacht) und 10 Minuten lang warm geblasen, d. h. Luft eingetrieben. Das beim Warmblasen erhaltene Generatorgas (Siemensgas) wird unter vier Dampfkesseln verbrannt, das Wassergas namentlich zur Beleuchtung und für Gaskraftmaschinen verwendet (J. 1887).

Fig. 47.



Die aus einem solchen Generator nebst Scrubber bestehende Anlage in Essen hat Verf. wiederholt beobachtet. Es wird hier jedesmal 4 Minuten lang Wassergas gemacht und 11 Minuten Generatorgas. Am 21. Juli 1887 wurden von 9 Uhr 10 Minuten bis 12 Uhr, dann von 2 Uhr 21 Minuten bis 6 Uhr 11 Minuten zusammen 3690 cbm Wassergas[1]) hergestellt und dazu 3256 k Koks gebraucht. Letzterer bestand aus:

Kohlenstoff	84,8
Wasserstoff	0,5
Stickstoff, Sauerstoff	2,1
Asche	10,6
Wasser	2,0

Die Generatorgase hatten im Mittel von je 2 Analysen folgende Zusammensetzung:

	Nach 1	6	10 Min.
Kohlensäure	7,04	4,03	1,60
Kohlenoxyd	23,68	28,44	32,21
Methan	0,44	0,39	0,18
Wasserstoff	2,95	2,20	2,11
Stickstoff	65,89	64,94	63,90

Am Generator selbst ausgeführte Kohlensäurebestimmungen ergaben 1,5 bis 7,2 Proc. Die Gase würden weniger Kohlensäure enthalten, wenn nicht so stark geblasen würde. 1 cbm dieser Gase hat somit im Mittel einen Brennwerth von 950 w und enthält 0,718 k Kohlenstoff. Die Temperatur der Gase stieg bis 505°. — Nach 1, 2,5 und 4 Minuten „Gasmachen" hatte das Wassergas im Mittel von drei Versuchsreihen folgende Zusammensetzung:

	Nach 1	2,5	4 Min.
Kohlensäure	1,8	3,0	5,6
Kohlenoxyd	45,2	44,6	40,9
Methan	1,1	0,4	0,2
Wasserstoff	44,8	48,9	51,4
Stickstoff	7,1	3,1	1,9

Gasproben aus dem Gasometer (I, II) und Reiniger (III) enthielten:

	I	II	III	Mittel	Brennwerth
Kohlensäure	2,71	3,88	3,41	3,3	0 w
Kohlenoxyd	43,95	44,05	43,01	44,0	1345
Methan	0,31	0,41	0,36	0,4	35
Wasserstoff	48,97	47,80	48,92	48,6	1274
Stickstoff	4,06	3,86	4,30	3,7	0
					2654

1) Diese Messungen wurden unmittelbar am Gasometer ausgeführt, sind daher nicht ganz genau.

1 k Koks lieferte 1,13 cbm Wassergas, entsprechend 2970 w. Dieselben enthielten 1,13 × 0,477 × 0,5395 = 0,291 k Kohlenstoff. Die übrigen 0,557 k Kohlenstoff lieferten 3,13 cbm Generatorgas. Von den 7000 w des Koks finden sich somit im

Wassergas	2970 w	= 42 Proc. [1])
Generatorgas	2970 „	= 42 „

An Kühlwasser wurden stündlich gebraucht für

	Liter	Temperatur
Ringdüse	4500	70,5°
Schieber	420	82
Scrubber	2700	71

Das Kühlwasser nimmt somit stündlich rund 3800 hw auf, oder für je 1 k vergasten Koks etwa 8 hw. Da diese Wärme theilweise dem glühenden Koks entzogen wird, so ist es unter Umständen vortheilhaft, den Kühlring fortzulassen, so dass die Schlacke flüssig entfernt wird; allerdings leidet dann die Ausmauerung des Schachtes, was jetzt fast gar nicht der Fall ist. Ferner ist beachtenswerth, dass jetzt gegen Ende des „Gasmachens" überschüssiger Wasserdampf hindurchgeht, der jedenfalls einen Wärmeverlust bedingt. Es dürfte sich daher empfehlen, entsprechend der Temperaturabnahme die Dampfzuführung zu verringern. — Wird das Generatorgas durch Staubsammler und dann auf grössere Entfernung geleitet, wie früher in Hörde, so geht die Eigenwärme des Gases allerdings verloren, während in Witkowitz und Essen ein Theil der Eigenwärme bis zu den Dampfkesseln geführt wird. Wo der Preis der Brennstoffe nicht sehr hoch ist, empfiehlt sich der Vereinfachung und Sicherheit des Betriebes wegen das erste Verfahren.

Vortheilhaft wird das Wassergas zur Beleuchtung mittels der Magnesiakämme von Fahnehjelm (vgl. Beleuchtung) verwendet[2]). 180 *l* Wassergas geben, wie sich Verf. selbst überzeugte, mit einem neuen Kamme 22 bis 24 Kerzen, nach 60 Stunden noch etwa 16 Kerzen. 100 Stundenkerzen erfordern somit 0,8 bis 1 cbm Gas; 1 Kamm kostet 15 Pfg. Da nun in Essen 1 cbm Wassergas etwa 1 Pfg. kostet, so stellen sich 100 Kerzenstunden auf nur 1,5 bis 2 Pfg., also viel geringer, als die sonst üblichen Preise. Neuere Versuche ergaben für 100 Kerzenstunden 2,8 Pfg. (J. 1893, 123). Reines Wassergas eignet sich sehr vortheilhaft für Beleuchtung mit Glühstrümpfen (s. Beleuchtung). Bei Mitverzinsung eines verzweigten Rohrnetzes u. s. w. würde sich der Preis des Wassergases natürlich höher stellen, in sehr vielen Fällen aber erheblich billiger als Leuchtgas, ja billiger als Erdöl. — Das Wassergas wird in Essen zum Schweissen der Wellrohre verwendet, von Pintsch zum Schweissen und Löthen der Gaskessel, Schmelzen von Bronze u. dgl. (J. 1893, 122), in Witkowitz zum Betrieb von Gaskraftmaschinen (J. 1890, 187), für welche aber Mischgas vorzuziehen ist.

Anlagekosten und Preis von 1 cbm Wassergas für Beleuchtung, Heizung u. s. w. betragen bei 20 Stunden täglicher Betriebszeit nach Blas (J. 1890, 188):

Grösse der Apparate. Production für die Stunde . . cbm	1 000	500	150
Anlagekosten in Mark	100 600	53 200	26 900
Amortisation und Verzinsung 9 Proc. für 1 cbm in . . Pfg.	0,15	0,16	0,265
Brennmaterial 1 k für 1 cbm und 8 Mark für die Tonne . .	0,80	0,80	0,80
Reinigung des Gases mit Lux-Masse . . . . . Pfg.	0,03	0,03	0,03
Wasser für Kühlung und und für die Dampfkessel . . Pfg.	0,08	0,08	0,08
Arbeitslohn . . . . . Pfg.	0,12	0,20	0,40
Preis von 1 cbm für Heizzwecke u. s. w. . . . . Pfg.	1,18	1,27	1,575
Für Leuchtzwecke kommt hinzu: pro Kamm 10 Pfg. bei 80 Stunden Brenndauer = 0,125 Pfg. für die Brennstunde und 5 Brennstunden auf 1 cbm = 0,625 Pfg. für 1 cbm .	0,625	0,625	0,625
Preis von 1 cbm für Beleuchtung u. s. w. . . . . Pfg.	1,805	1,875	2,20
Findet das Generatorgas Verwendung, so ist das Wassergas nur mit 0,5 k Koks zu belasten, der Preis ist dann Pfg.	1,405	1,495	1,80

1) Die Wärme des zugeführten Wasserdampfes ist hier nicht berücksichtigt. Die 1,133 cbm Wassergas erfordern 0,45 cbm Wasserdampf, entspr. 290 w, so dass rund 550 w auf den Wärmeverlust des Generators und des Generatorgases entfallen.

2) Um Undichtigkeiten der Leitungen (vgl. J. 1890, 181) leichter erkennen zu können, genügen 10 g Mercaptan um 20 000 cbm Wassergas starkriechend zu machen. Auch Acrolein und Thioaceton sind vorgeschlagen (J. 1889, 115). Sicherheitsvorschriften (J. 1893, 125).

Nach anderen Angaben (J. 1893, 121) stellen sich die Kosten des Wassergases auf 2,6 bis 5,6 Pfg. für 1 cbm. (Vgl. J. 1898.)

In folgender Tabelle sind des besseren Vergleiches wegen die Ausbeuten von Koksgeneratorgas und Wassergas auf denselben Koks berechnet:

	Leuchtgas	Generatorgas			Wassergas		
		aus Kohle	aus Koks		aus Koks		aus Kohle
			ohne Wasser	mit Wasser	Generator	Wasser-gas	
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,8	—	0	0	0	0	1
Methan	36,0	1,9	Spur	0,4	0,3	0,4	8
Wasserstoff	48,0	6,5	1,9	14,0	2,3	48,6	48
Kohlenoxyd	8,0	23,7	29,4	26,0	28,5	44,0	37
Kohlensäure	1,4	5,3	2,0	6,9	4,0	3,3	3
Stickstoff	2,8	62,6	66,7	52,8	64,9	3,7	3
Brennwerth von 1 cbm Gas	5340	1050	950	1190	950	2630	3250
1 k Kohle gibt cbm Gas	0,3	4,52	5,0	4,77	3,13	1,13	1,2
Proc. Ausnutzung	20	60	68	80	42	42	50
					84		

Während somit 1 k beste Kohle höchstens 0,3 cbm Leuchtgas gibt, erhält man aus 1 k gewöhnlichem Koks 1,13 cbm Wassergas und 3,13 cbm Generatorgas, welche zusammen 84 Proc. des Brennwerthes des verwendeten Koks enthalten. Würde man Kohlen theilweise entgasen, dann sofort vergasen, das abgetriebene Leuchtgas aber mit dem Wassergas mischen, so erhielte man ein Gas, welches etwa die in der letzten Spalte angegebene Zusammensetzung hätte, bei einem Brennwerthe von etwa 3250 w für 1 cbm. — Neben diesem reicheren Gase hätte man Theer, Ammoniak und Cyan als Nebenproducte, wie beim gewöhnlichen Leuchtgasverfahren, dazu die entsprechende Menge Generatorgas, wie beim gewöhnlichen Wassergasverfahren. Liesse man ferner diese Gase, nicht wie S. 49 angegeben, unmittelbar in Scrubber und Staubsammler, sondern zunächst durch Röhrenvorwärmer (entspr. den Winderhitzern bei Hochöfen) gehen, so würde man beim Heissblasen stark erhitzte Luft verwenden können, daher in viel kürzerer Zeit die Temperatur der Generatorfüllung auf die erforderliche Höhe bringen. In Folge dessen würde man verhältnissmässig mehr Wassergas erhalten und die Wärmeausnutzung für dieses auf etwa 50 bis 60 Proc. für das Kohlenwassergas steigern können. Der erforderliche Wasserdampf könnte natürlich auch durch Abhitze gewonnen werden oder er würde durch einen Theil des Generatorgases erzeugt.

Ueber den Vorschlag von Dellwik, mit geringerer Koksschicht zu arbeiten, daher beim Heissblasen Kohlensäure (statt Kohlenoxyd) zu bilden, um rascher und mehr Wassergas zu erzeugen, liegen noch keine zuverlässigen Angaben vor.

Feuerungsanlagen.

Verbrennung. Werden Holz, Torf, Braunkohlen oder Steinkohlen erhitzt, so werden sie in der S. 31 besprochenen Weise entgast. Kann atmosphärischer Sauerstoff zutreten und ist die Temperatur hoch genug, dass sich die Bestandtheile des Gases mit dem Sauerstoff verbinden können, ist also ihre Entzündungstemperatur mindestens erreicht, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit leuchtender Flamme,

weil die Mischung von Gas und Luft nicht sofort, sondern erst allmählich stattfindet, die Verbrennung daher auf einen grösseren Raum ausgedehnt wird. Die nach der Entgasung zurückbleibende Holz- oder Torfkohle oder der Koks können sich, weil fest, nicht mit der Luft mischen, daher nur an der Oberfläche mit dem Sauerstoff verbinden, sie verbrennen in Folge dessen nicht mit Flamme, sondern glühen nur. Bleibt die Luft, nachdem der Sauerstoff völlig in Kohlensäure übergeführt ist, noch mit der Kohle in Berührung, so nimmt, bei genügender Temperatur, die Kohlensäure noch ein Atom Kohlenstoff auf: $CO_2 + C = 2CO$ und bildet Kohlenoxyd (vgl. S. 37). Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung wächst mit der Temperatur, mit der Porosität des Brennstoffes (Holzkohle weit rascher als Koks) und mit der Dauer der Berührung (d. h. mit der Höhe der Brennstoffschicht, umgekehrt mit der Zugstärke).

In unseren gewöhnlichen Feuerungen gehen diese Vorgänge meist nebeneinander her. Um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, ist somit eine genügende Menge Sauerstoff bezw. Luft und eine genügend hohe Temperatur erforderlich.

Rauch. Die Klagen über Rauchbelästigung sind so alt als die Verwendung der Steinkohle selbst. Der Stadtrath zu Zwickau hat bereits im J. 1348 den vor den Stadtthoren wohnenden Schmieden die Verwendung der Steinkohle streng verboten. Anfangs des 14. Jahrh. wurde die englische Regierung bestürmt, die Steinkohle zu verbieten. Am Ende des 16. Jahrh. erliess die Königin Elisabeth ein strenges Verbot gegen die Luftverpestung durch Steinkohlenfeuerungen. Zu Anfang des 17. Jahrh. war die Belästigung der Londoner Bevölkerung durch Steinkohlenrauch trotzdem so arg, dass eine Regierungscommission die Zerstörung aller Steinkohlenfeuerungen anordnete und die fernere Verbrennung der Steinkohle verbot. Aber schon im J. 1673 waren neue Gesetze gegen das Rauchen der Schornsteine erforderlich; dann folgen entsprechende Gesetze im J. 1773 und 1821. Im J. 1843 wurde bestimmt, dass jede Lokomotive ihren eigenen Rauch verzehren soll. Im J. 1853 erschien das Gesetz: „Smoke Nuisance Act"; im J. 1858 „Smoke Nuisances Amendement Act", im J. 1863 „Alcali Act", im J. 1866 „Nuisances Removal Act" und 1875 „Public Health Act". Aber weder diese zahlreichen Gesetze noch die Ausstellung „Smoke abatement Exhibition" in London 1881/82 haben die erwünschte Abhülfe gebracht. Ein wesentlicher Grund für diesen Misserfolg liegt wohl in der unbestimmten Fassung der gesetzlichen Bestimmungen. (J. 1889, 121.)

Wenn auch eine unmittelbare Schädigung der Gesundheit der Menschen durch Rauch bis jetzt nicht zweifellos feststeht, so ist doch nicht zu bestreiten, dass der Rauch mittelbar dadurch gesundheitsschädlich wird, dass er das Sonnenlicht zurückhält, namentlich wenn er mit dem Wasserdunste den so unangenehmen Nebel bildet, welcher bekanntlich oft tagelang die Strassen grosser Städte einhüllt. — Die Beschmutzung der Häuser und öffentlichen Denkmäler bewirkt erhebliche Geldverluste. Sind die Häuser mit Oelfarbeanstrich versehen, so muss dieser jedenfalls viel öfter erneuert werden, sogen. Rohbau, namentlich Sandstein, ist nach dem Schwärzen durch Rauch überhaupt nicht wieder in früherer Schönheit herzustellen. Will man aber in dieser Beziehung geringere Ansprüche stellen, so hätte beim Bau viel gespart werden können, was jetzt durch Rauch zerstört wird. Dass ferner durch Beschmutzen der Wäsche, Vorhänge, Kunstwerke u. dgl. jährlich bedeutende Geldwerthe verloren gehen, ist bekannt. — Aber auch der Besitzer der rauchenden Feuerung selbst wird durch dieselbe geschädigt, indem Rauch stets eine schlechte Verbrennung, somit eine unvollständige Wärmeentwicklung, in Folge des Berussens der Heizflächen aber auch eine mangelhafte Wärmeübertragung, also doppelten Verlust anzeigt. Berücksichtigt man aber, dass allein Deutschland täglich für 1 Mill. Mark (Grubenwerth, also an der Verbrauchsstelle über 2 Millionen Mark) Kohlen verbraucht, so bedingt der Rauch bedeutende Verluste am Nationalvermögen.

Rauchbildung. Findet die Entgasung der Brennstoffe (S. 34) bei Luftzutritt, also in gewöhnlichen Feuerungen statt, so geht diese beim Holz wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit desselben langsam vor sich, die Hauptmenge der Theerdämpfe wird beim Durchziehen der bald an der Oberfläche des Holzes gebildeten glühenden Holzkohle noch weiter vorgewärmt, so dass sich dieselben gleichmässig mit der Luft mischen, bez. verbrennen können. Mit Holz ist daher leicht eine vollständige, rauchlose Verbrennung zu ermöglichen.

Wird Steinkohle auf den vorhandenen glühenden Koks geworfen, so geht die Entgasung wegen der erheblich kleineren Stückform der Kohle und der besseren Wärmeleitung rasch vor sich. Nun ist aber der Feuerraum durch das Einbringen der Kohle schon etwas abgekühlt, die plötzliche Gasbildung nimmt Wärme in Anspruch, die Luft tritt ungleichmässig durch die mehr oder weniger dicht gelagerte Kohle zu, so dass ein Theil der Theerdämpfe, besonders der höchstsiedenden Bestandtheile sich zu kleinen Tropfen verdichten können, bevor sie in die eigentliche Verbrennungszone gelangen. Während aber brennbare Gase und Luft sich leicht durchdringen und verbinden, findet die Verbrennung von flüssigen und festen Stoffen nur an der Oberfläche, also viel langsamer statt. Die Verbrennung des Theeres wird ferner dadurch wesentlich erschwert, dass Steinkohlentheer besonders viel stickstoffhaltige Basen und kohlenstoffreiche Verbindungen enthält, welche nur bei sehr hoher Temperatur und ausreichendem Luftzutritt völlig verbrannt werden. Fehlt Sauerstoff, so scheidet sich mehr oder weniger reiner Kohlenstoff als Russ ab, ist die Hitze nicht hoch genug, so entweicht ein Theil der Theerdämpfe unverändert oder nur theilweise verbrannt, gemischt mit mehr oder weniger Russ. Rauch besteht demnach aus mehr oder weniger veränderten Theernebeln, gemischt mit Russ und Flugasche, sehr selten aus Russ allein.

Russ ist zwar tief schwarz, aber geruchlos und nicht klebrig, haftet somit nicht leicht an Wänden, auf Pflanzen, Wäsche u. dgl. Dagegen riechen die braunen Theernebel sehr unangenehm (besonders die darin enthaltenen Schwefelverbindungen und stickstoffhaltigen Basen) und ertheilen dem gleichzeitig vorhandenen Russ die höchst unangenehme Eigenschaft, dass er leicht haftet und sich nur sehr schwer wieder entfernen lässt. Brauner Rauch kann daher unter Umständen mehr belästigen als schwarzer.

Die fast zahllosen Vorschläge, das Rauchen der Schornsteine zu verhüten, bezwecken entweder die Beseitigung oder Vernichtung des gebildeten Rauches oder die Verhütung der Bildung desselben.

Die Beseitigung des Rauches durch sog. Russfänger kann bestenfalls die Belästigung der Umgegend vermindern, nicht aber die durch die mit der Rauchbildung verbundene unvollständige Verbrennung und Berussung der Heizflächen bewirkten Wärmeverluste. Dasselbe gilt vom Waschen des Rauches, welches ausserdem wegen der Schwerbenetzbarkeit desselben umständlich ist. Zum Verbrennen des Rauches ist wiederholt vorgeschlagen, die Rauchgase mit Luft gemischt durch dasselbe Feuer zu treiben, welches den Rauch erzeugt hat, was natürlich gar nicht möglich ist. Mehr Erfolg hat schon die Anbringung mehrerer Feuer neben-, hinter- oder übereinander, während die Einführung von Wasserdampf wesentlich nur dem schwarzen Rauche eine hellere Farbe gibt. Die Zuführung von Luft hinter dem Rost schadet meist mehr, als sie nützt, da sie eine weitere Abkühlung des Gasgemenges bewirkt. Besser ist es die Rauchgase durch ein glühendes Steingitterwerk zu führen.

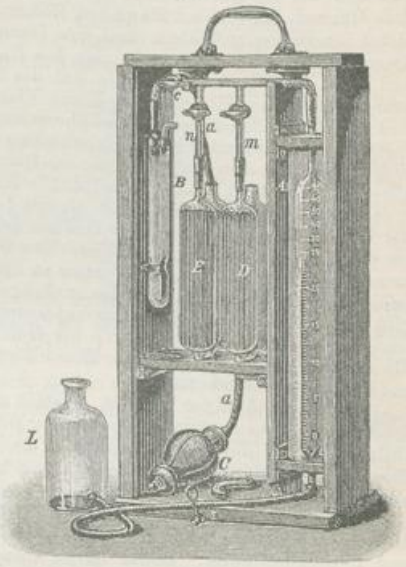
Der vorhandene Rauch ist viel schwerer zu verbrennen als die Dämpfe, aus dem er sich bildet. Es ist daher jedenfalls richtiger, die Bildung von Rauch zu verhüten. Dieses geschieht dadurch, dass man das Gasgemenge vor frühzeitiger Abkühlung schützt, also durch Vorfeuerungen, Scharmotteausfütterungen eiserner Oefen, Dampfkesselflammrohre u. dgl. Sicherer ist, die Entgasung gleichmässig vor sich gehen zu lassen, indem die Brennstoffe allmählich und ununterbrochen in die Feuerung eingeführt werden. Bei nichtbackenden Kohlen gelingt dieses oft schon durch Schrägroste und Schüttfeuerungen. Besser ist das Vorschieben der Kohlen durch Maschinenkraft, besonders wenn gleichzeitig durch Bewegen des Rostes für gleichmässige Luftzuführung gesorgt wird. Die einzige sichere Lösung der Rauch-

frage ist aber die allgemeine Einführung der Gasfeuerungen und Gaskraftmaschinen.

Eine sachgemässe Beurtheilung einer Feuerung kann nur auf Grund von Gasanalysen geschehen.

Mit folgendem Apparate hat Verf. tausende von Gasanalysen ausgeführt. Der untere, 45 cc fassende Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A* (Fig. 48), welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem weiten Cylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Cubikcentimeter eingetheilt. Das dickwandige gläserne Capillarrohr mit den Glashähnen ist an beiden Enden festgelegt, bei *i* in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei *o* durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die 3 Glashähne schliessen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaassen verständiger Behandlung nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Bindung der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefässen *D*, *E*, welche durch kurze Kautschukschläuche mit dem Hahnrohre verbunden und zur Vergrösserung der Berührungsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende des U-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 cc fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Fig. 48.



Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man zunächst den die Bürette *A* umgebenden Cylinder, sowie auch die Flasche *L* mit destillirtem Wasser. Zur Füllung der 2 Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und giesst in das Gefäss *D* etwa 110 cc Kalilauge von 1,20 bis 1,28 spec. Gewicht, so dass dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner löst man 18 g Pyrogallussäure in 40 cc heissem Wasser, fügt 70 cc der obigen Kalilauge hinzu und giesst das Gemisch in das zweite Gefäss *E* zum Lösen des Sauerstoffs. Man schliesst die 2 Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L*, so dass das Wasser die Bürette *A* füllt, gibt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so dass die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefässes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so dass die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten des anderen Gefässes bis zur Marke *m* aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist [1]). Dann werden die 2 Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhre *B* bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *n* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre, oder bei hohen Temperaturen Porzellanrohre, welches luftdicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn wagerecht, presst den Schlauch unmittelbar an dem Rohr im Rauchkanal mittels Quetschhahn oder der Hand fest zu und öffnet

1) Es empfiehlt sich, diese Handhabung zunächst mit reinem Wasser einzuüben und erst dann die Absorptionsflüssigkeiten einzufüllen.

den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muss dann aber völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit verrathen würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muss, sei es durch besseres Ueberziehen des Schlauches, festes Eindrücken des Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline, welchem etwas Paraffin zugesetzt ist.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, dass die Verbindung von dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10- bis 15maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand *C* zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz *r* schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballen aufblähen lässt, den Daumen lüftet, *C* wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so dass sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den 3 Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schliesst den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammengenommen.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so bei einiger Uebung alle 5 Minuten eine bis auf Zehntelprocent genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach etwa 100 Analysen träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefässe, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge und Pyrogallatlösung. Sollte durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillirte Wasser die Lösung in das Gefäss zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und lässt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muss es erneuert werden. Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämmtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

Da die in derselben Weise mit Kupferchlorür ausgeführte Bestimmung von Kohlenoxyd nicht ganz zuverlässig ist, so wird sie besser unterlassen.

Will man bei der Untersuchung von Wassergas oder Generatorgasen neben Kohlensäure Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan bestimmen, so sind die Proben über Quecksilber zu untersuchen [1]).

Zur Probenahme ist noch zu bemerken, dass die Gasprobe durch Glas- oder Porzellanrohre (nicht durch Eisen) da abgesaugt werden muss, wo die Gase bereits gemischt sind. Bei den gewöhnlichen Feuerungen geschieht dieses da, wo die Verbrennungsgase die fragliche Anlage (Dampfkessel u. dgl.) verlassen, jedenfalls aber vor dem Zugschieber, da durch den Spalt im Mauerwerke kalte Luft angesaugt wird. Man setzt passend in das Gewölbe des Rauchkanals ein 2 bis 3 cm weites Rohr (Stück eines Gasrohres), dichtet es gut und befestigt in diesem durch Gummistopfen das Thermometer und Gasrohr zur Probeentnahme. Das Quecksilbergefäss des (etwa 1 m langen) Thermometers und die untere Oeffnung des Glasrohres sollen sich mitten im Gasstrome befinden.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich aus der Zusammensetzung der Rauchgase in der im „Taschenbuch für Feuerungstechniker", S. 39, angegebenen Weise.

---

1) Die Ausführung der Analyse, die Berechnungen u. s. w. sind eingehend beschrieben in Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 3. Aufl. (Stuttgart 1897).

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergibt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spec. Wärme und dem Temperaturüberschuss der Gase über die Verbrennungsluft.

	Spec. Wärme	Gewicht von 1 cbm	Spec. Wärme von 1 cbm
Kohlensäure (CO_2) von 10 bis 150°	0,2091	1,9781 k	0,414
300	0,2281	—	0,451
Kohlenoxyd (CO)	0,2450	1,2593	0,308
Sauerstoff	0,2175	1,4303	0,311
Stickstoff	0,2438	1,2566	0,306
Wasserstoff	3,4090	0,0896	0,305
Wasserdampf	0,4805	0,8048	0,387
Methan (CH_4)	0,5929	0,716	0,424
Schwefligsäure (SO_2) . .	0,1553	2,864	0,445

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwerth der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandtheile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ) der Rauchgase.

Zur Beurtheilung von Feuerungsanlagen ist es durchaus unzureichend, eine sog. Durchschnittsprobe der Verbrennungsgase anzusaugen und von dieser dann im Laboratorium eine Probe auf Kohlensäure u. dgl. zu untersuchen. Einmal erhält man keine wirkliche Durchschnittsprobe, besonders aber leidet dieses Verfahren an dem Fehler, dass man aus der Analyse selten brauchbare, oft aber geradezu falsche Schlüsse über die Vorgänge in der Feuerung ziehen wird (vgl. Dingl. 251, 323). Ein zutreffendes Urtheil über eine Feuerung kann man nur durch mehrere rasch hintereinander ausgeführte Einzelanalysen gewinnen, da man nur hierdurch den Einfluss des Schürens u. dgl. feststellen kann. Mit dem S. 55 beschriebenen Apparat ist dieses leicht auszuführen. Kennt man den Brennstoff auch nur einigermaassen, so kann man aus der Gesammtmenge von Kohlensäure und Sauerstoff erkennen, ob irgend nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd u. dgl. zugegen sein können, so dass die Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff genügt.

Auf Grund der Erfahrungen, welche Verf. bei mehr als 4000 Gasanalysen gesammelt hat, hält er zur Beurtheilung von Dampfkesselfeuerungen [1]), Stubenöfen (S. 66), Sammelheizungen (S. 69), Ziegel- und Porzellanöfen (s. d.), Ultramarinöfen (s. d.), Sodaschmelzöfen (s. d.), Potascheöfen (J. 1878, 431) u. dgl. den S. 55 beschriebenen Apparat für den handlichsten und besten [2]). Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen, sind meist selbst genaue maassanalytische Verfahren unzureichend. Solche mit Platinspiralen (Orsat), Palladiumasbest u. dgl. schaden mehr als sie nützen, da sie zu unrichtigen Schlüssen führen. Hier muss die Gewichtsanalyse mit einer während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe mit dem erwähnten Apparate, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können (vgl. J. 1885, 1295).

---

1) Dingl. polyt. Journ. (1878) 229 S. 130; (1879) 232 S. 346; 233 S. 183; J. 1881, 146, 1045 u. 1050; 1882, 131; 1883, 1289; 1885, 1295.

2) Der Apparat ist auch vortheilhaft zu verwenden zur Untersuchung der Hochofen- und Cupolofengase (J. 1879, 71; 1884, 37; 1885, 37), der Beurtheilung von Puddelöfen (J. 1881, 35), ja selbst zur Untersuchung der Röstgase in Schwefelsäurefabriken (J. 1885, 209), der Saturationsgase in Zuckerfabriken, zur Beurtheilung von Erdöllampen und Gaskraftmaschinen (J. 1883, 1229) u. dgl.

Bei Gasfeuerungen (S. 71) genügt für die gewöhnliche Betriebsaufsicht derselbe Apparat vollkommen. Hier ist ja nur wesentlich dafür zu sorgen, dass die Generatorgase möglichst wenig Kohlensäure enthalten, die entweichenden Verbrennungsgase dagegen möglichst viel Kohlensäure. Ungenaue Analysen (vgl. J. 1887, 201) sind werthlos.

Feuerungsroste. Der Rost (oder die Rast) ist bestimmt, den Brennstoff der möglichst gleichmässigen Einwirkung der atmosphärischen Luft zugänglich zu machen, dabei zu verhindern, dass unverbrannter Brennstoff hindurchfällt. Er kann seine Aufgabe nur dann dauernd erfüllen, wenn er leicht zu reinigen ist und nicht rasch verbrennt. Die Roststäbe müssen daher lose auf den Trägern liegen, dürfen also nicht gespannt sein, weil sie sich in der Hitze stärker ausdehnen, als die steinernen Wände des Ofens, in denen die Träger ruhen. Wo man dies nicht beobachtet, werden sich die Stäbe biegen und krümmen. Dementsprechend werden die Roststäbe nur an einem Ende x in Rostträgern b (Fig. 49 u. 50) gelagert, während ihr anderes auf dem Rostträger b bez. der Feuerplatte c aufliegendes Ende sich auf diesen frei verschieben

Fig. 49.

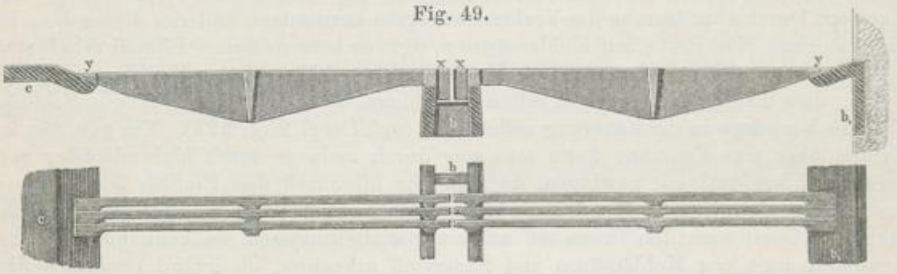


Fig. 50.

kann. Der Rostträger b ist, um die freie Rostfläche nicht zu verkleinern, derart durchbrochen, dass er aus zwei, durch einzelne Rippen verbundenen, Wangen besteht, welche unten weiter auseinander stehen. Für gewöhnliche Steinkohlen empfiehlt Reiche folgende Grössenverhältnisse:

Länge eines Roststabes $\overline{<}$ 1 m, man wende also bei Rosten, welche kürzer als 1 m sind, 1 Roststablänge, in jedem anderen Falle aber 2 Roststablängen an.

Dicke eines Roststabes oben = 20 mm.

Dicke eines Roststabes unten = 15 mm.

Weite der Rostspalte oben = 17 bis 20 mm.

Weite der Rostspalte unten = 22 bis 25 mm.

Höhe des Roststabes in der Mitte = 25 mm + 0,1 l, wenn l die Länge des Roststabes bezeichnet.

Höhe des Roststabes am Auflager = 35 mm.

Man macht gewöhnlich die ganze Rostfläche $^1/_{20}$ bis $^1/_{40}$ von der Heizfläche. Auch nimmt man an, dass auf 1 qm Rostfläche in der Stunde 50 bis 80 k Steinkohlen verbrannt werden können, doch kann man selbst bis 130 k verbrennen (vgl. S. 62). Gesetzt, die Brennstoffschicht bedecke $^3/_4$ der Rostspalten und es trete die kalte Luft durch den Rost mit 2mal grösserer Geschwindigkeit in den Herd, als die warme Luft oben zum Kamin abzieht, so wird die Fläche der Rostspalten gleich dem kleinsten Querschnitt des Kamins gemacht.

Treppenrosten gibt man eine solche Neigung, dass auf den einzelnen Stufen e (Fig. 51) der Brennstoff cd der Luft den passenden Durchzug gestattet. Der Hauptvortheil des Treppenrostes beruht in der fast ununterbrochenen Verbrennung, welche

man deshalb durch richtige Regelung des Zuges zu einer fast vollkommenen und rauchfreien machen kann. Dazu kommt, dass auch während des Schürens keine unnöthige Menge kalter Luft in die Züge tritt. Treppenroste eignen sich besonders für Braunkohlen, Torf, Sägespäne u. dgl., wenig für backende Steinkohle.

Bei der Treppenrostfeuerung von R. Weinlig sind die Rostplatten *a* (Fig. 52) nur etwa 8 mm dick, die Theilung etwa 20 mm, so dass die Platte leicht herauszunehmen ist. Damit sie sich nicht durchbiegt, wird sie nicht über 0,5 m lang gemacht; ist der Rost breiter als 1 m, so nimmt man lieber zwei Mittelwangen. Der obere Schieber *b* am Fusse der Treppe besteht aus mehreren kräftigen, in Führungen sich bewegenden Rahmen, in welchen einzelne Roststäbe liegen, während die unteren Schieber *c* aus massiven Platten hergestellt sind. Man zieht die Schieber, wenn sich Schlacken daselbst angehäuft haben, in der Regel zweimal in jeder Arbeitsschicht, lässt die Schlacken vom obersten auf den geschlossenen untersten fallen, schliesst den obersten und öffnet den untersten. Diesen untersten pflegt man immer etwa 30 mm weit offen zu lassen. Damit die Schieber nicht durch Schlacken oder Kohlenstückchen an der Bewegung gehindert werden, lässt man die Führungsleiste nicht bis an die hintere Wand gehen, damit der Schieber alles vor sich herschieben und abstossen kann. Zur grösseren Vorsicht macht man auch in den Rostträger zwischen den beiden Schiebern in der Regel zwei Klappen, welche nach dem Heizerstande hin sich öffnen lassen, um Schlacken herauszuziehen.

Fig. 51.

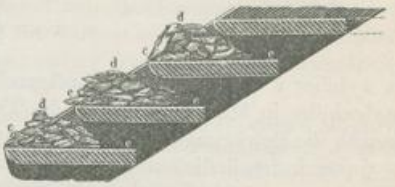
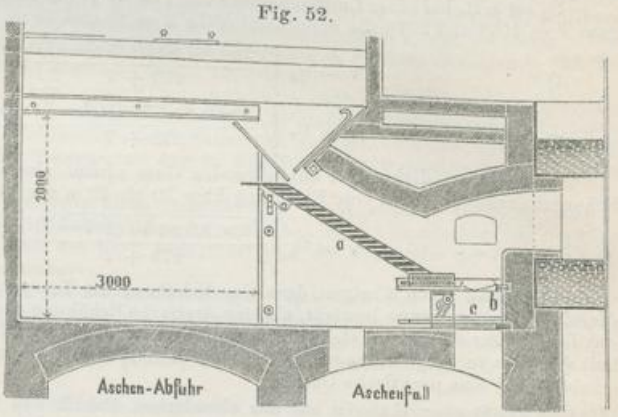


Fig. 52.



Bedienung bedarf der Treppenrost nur sehr wenig; ja das heftige Herunterstossen der Kohle von der Schürplatte aus und das häufige Stochern zwischen den Rostplatten ist der Verbrennung nur ungünstig. Die günstigste Wirkung gibt der Treppenrost, wenn die Verbrennungszone auf dem unteren Theile der Treppe liegt; demgemäss muss das Streben des Heizers dahin gehen, hier durch Stochern das Ausstossen der Asche und das Reinhalten von Schlacke zu befördern, weil der Treppenrost den Fehler hat, dies nicht selbstthätig zu thun. Das Stochern muss von unten herauf erfolgen, wenn die Asche herabrutschen, und von oben hinab, wenn Kohle herunterrutschen soll. In der Regel ist es am Besten, zuerst von unten zu stochern und dann nach Bedürfniss von oben den Rest nachzuholen. — Man soll die Neigung der Treppen derart machen, dass unten auf derselben eine 5 cm und oben eine etwa 12 cm hohe Schicht ist, d. h. man sucht durch Aufschütten der Kohle auf einen Haufen den natürlichen Böschungswinkel der Kohle und legt die Treppe von dieser Linie unten 5 und oben etwa 12 cm weit ab. Die untere Vorlage wird dann etwa 10 cm breit. In der Regel kann man für Torfgrus, erdige Braunkohle, Sägespäne die Treppe unter 30° neigen, da diese Stoffe einen Böschungswinkel beim Aufschütten von etwa 32 bis 35° zeigen. Hierbei ist der Feuchtigkeitsgrad der Stoffe zu etwa 40 Proc. angenommen, wie er sich in der grossen Praxis am meisten vorfindet.

Fehlerhaft sind alle Roststäbe mit seitlichen Vorsprüngen, so dass sie sich nicht mit einfachen Schüreisen reinigen lassen. Dazu gehören die vielen hübsch „gezeichneten“ patentirten Roste (Polygonroste u. dgl.), vor deren Anwendung nur gewarnt werden kann. Von den mechanischen Rosten hat sich der von Dougal (Dingl. 232, 346) bewährt. —

Der Schornstein bewirkt den Zug und ist so die eigentliche Maschine jeder Feuerung. Peclet hat für die durch Auftrieb entstehende Luftgeschwindigkeit die Formel aufgestellt:

$$v = \varphi \sqrt{\frac{2\,g\,h\,(T - t}{273 + t}}$$

in welcher v die sekundliche Luftgeschwindigkeit, g die bekannte Zahl 9,8, h die Luftsäulenhöhe in Metern, T und t die Temperaturen bezeichnen. φ ist eine Werthziffer, welche die Bewegungswiderstände zum Ausdruck bringt; sie soll zwischen 0,30 bis 0,75 — je nach den örtlichen Verhältnissen — gewählt werden. Für φ ist in der Regel $^1/_3$ einzusetzen.

Es sei z. B. bei einer Lufttemperatur von $t = +7^0$ die Temperatur der abziehenden Rauchgase $T = 107^0$ und 307^0, die Schornsteinhöhe $h = 10$ und 30 m, so ergibt sich:

1) $$v = {}^1/_3 \sqrt{\frac{2 \times 9{,}8 \times 10\,(307 - 7)}{273 + 7}} = 4{,}44.$$

2) $$v = {}^1/_3 \sqrt{\frac{2 \times 9{,}8 \times 30\,(307 - 7)}{273 + 7}} = 8{,}30.$$

Die Geschwindigkeit der aufsteigenden Gase nimmt also nicht proportional der Höhe des Schornsteines zu, so dass eine Erhöhung über 30 bis 40 m nur selten vortheilhaft ist.

3) $$v = {}^1/_3 \sqrt{\frac{2 \times 9{,}8 \times 30\,(107 - 7)}{273 + 7}} = 4{,}44.$$

Gleichung 1 und 3 zeigen, dass eine Erhöhung der Temperatur der Gase auf das Dreifache dieselbe Beschleunigung bewirkt, als eine dreifache Erhöhung des Schornsteines. Da aber durch die Temperatur die Gase gleichzeitig ausgedehnt werden, so ist der durch grössere Geschwindigkeit der Gase in Folge Temperaturerhöhung erzielte Erfolg thatsächlich erheblich geringer und erreicht bald eine praktische Grenze.

Säurefester Kamin auf der chemischen Fabrik von Müller, Packard & Comp. zu Wetzlar a. d. Lahn. Das Fundament dieses Kamins, welcher bestimmt ist, die Heizgase und Wasserdämpfe zweier grosser Phosphorsäure-Abdampfpfannen abzuführen, wurde aus Cementbeton gefertigt; die unterste Grundfläche desselben beträgt 7 m im Quadrat und verjüngt sich in 4 Absätzen bis auf 4 m im Quadrat, bei etwa 3 m Gesammthöhe, wobei eine Ecke wegen nicht genügender Festigkeit des Untergrundes etwa 0,75 m tiefer betonirt werden musste. Wegen allzu bedeutender Festigkeit des übrigen grösseren Theiles des Untergrundes, welche Sprengarbeit erfordert haben würde, erschien es nicht thunlich, das ganze Fundament so viel tiefer zu legen. Die Betonmischung bestand aus 10 Th. gebaggertem Flusskies mit Sand gemischt und 1 Th. Portlandcement. Auf diesen Betonklotz wurde der Sockel aus Backsteinen mit Kalkcementmörtel aufgemauert; derselbe misst 3,2 m im Quadrat bei einer runden Höhlung von 1,5 m Durchmesser, so dass die Wandstärke an den dünnsten Stellen nur 85 cm beträgt; der Sockel hat eine Höhe von 10 m. Den Uebergang aus dem Viereck des Sockels zum Kreise der Säule vermittelt die in Form eines Achteckes aus Beton hergestellte Abdeckung. Ueber diesem Sockel erhebt sich nun die runde aus Formsteinen erbaute Kaminsäule in einer Höhe von noch 42,5 m, so dass die ganze Höhe des Kamins 52,5 m beträgt. Bei einem lichten Durchmesser des Schaftes an der Basis von 1,5 m und äusserem Durchmesser von 2,4 m ergibt sich eine Wandstärke von 45 cm. Diese vermindert sich bei 7 Absätzen, von denen 3 je 6 m, 2 je 6,5 m und 2 je 7 m hoch geplant waren, bis auf 16 cm im letzten Absatze; die obere lichte Weite beträgt 1 m und der äussere Durchmesser also 1,32 m. Da der Kamin bestimmt ist, stark säurehaltige Dämpfe abzuführen, so wurde für denselben eine porzellanartige Steinmasse aus der Fabrik Rheinische Industrie für feuerfeste Producte in Bendorf verwendet. Als Mörtel wurde eine Mischung aus Cement, feinem Quarzsande und gemahlenem Schlackensande verwendet, je etwa $^1/_3$. Dieser

Mörtel scheint allerdings nicht so säurefest zu sein als die Steine; allein die Erfahrung hat gelehrt, dass derselbe mit den Steinen aushält.

Dampfkesselfeuerungen. Die meisten Dampfkessel haben einen zu grossen Rost, arbeiten in Folge dessen mit grossem Luftüberschuss und lassen daher viel Wärme in den Schornstein. Die Gase einer Dampfkesselfeuerung enthielten z. B. 1,8 Proc. Kohlensäure und 19 Proc. Sauerstoff bei 169°, entsprechend einem Wärmeverlust von 3921 w für je 1 k Kohle oder 60 Proc. des Gesammtbrennwerthes. Nachdem Mauerwerk, Rost u. dgl. gründlich ausgebessert, die Zugstärke an der Hand von Gasuntersuchungen geregelt war, enthielten die Gase 18,7 Proc. Kohlensäure und 1,7 Proc. Sauerstoff, entsprechend einem Wärmeverlust von nur 508 w oder 7 Proc.! Zur oberflächlichen Beurtheilung der Feuerung muss man unter den Rost sehen; sämmtliche Rostspalten müssen gleichmässig hell sein.

Zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht genügt es, zeitweilig etwa 3 rasch (je etwa 5 Minuten) hintereinander genommene Gasproben auf Kohlensäure und Sauerstoff zu untersuchen. Je mehr Kohlensäure (ohne Kohlenoxyd) vorhanden ist, um so besser ist die Feuerung ($1{,}1\ CO_2 + O$ müssen bei Steinkohle etwa = 20,5 sein, wenn die Verbrennung vollständig ist).

Namentlich für grössere Anlagen empfiehlt es sich, ein enges Bleirohr mit dem im Rauchkanal befestigten Rohr zu verbinden (hier aber einen losen Asbestpfropf einzuschalten, um Russ u. dgl. zurückzuhalten) und bis in das Laboratorium, den Geschäftsraum u. dgl. zu leiten. Um dann jederzeit Gasproben nehmen zu können, lässt man zunächst so viel Gas absaugen [1]), um die Leitung damit zu füllen, und nimmt dann eine Probe nach S. 55.

Bei Ausführung von Heizversuchen, welche je nach der Wichtigkeit derselben 3 bis 10 Stunden zu dauern haben, werden stündlich 6 oder 12 Gasproben entnommen und werden dieselben auf ihren Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff geprüft. Ferner wird stündlich der Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der in die Feuerung tretenden Luft bestimmt (J. 1885, 1296).

Für die Feststellung der Leistung eines Dampfkessels durch einen Verdampfungsversuch, welcher mindestens 10 Stunden dauern soll, hat eine Commission des Vereins deutscher Ingenieure (welcher auch der Verf. angehörte) und des Verbandes der Dampfkesselvereine folgende Vorschriften vereinbart:

Vor Beginn der Versuche ist der Kessel zu reinigen, innerlich und äusserlich zu untersuchen und auf seine Dichtigkeit zu prüfen; die Feuerzüge sind zu putzen, die Mauerfugen dicht zu verstreichen. Nach dieser Reinigung muss der Kessel je nach der Beschaffenheit einen oder mehrere Tage im normalen Betriebe gewesen sein, damit derselbe sich im Beharrungszustande befinde.

Der Wasserstand und der Dampfdruck werden bei Beginn des Versuches genau vermerkt und sollen während des Versuches möglichst auf gleicher Höhe erhalten werden; der Dampfdruck wird durch Manometer gemessen und viertelstündlich vermerkt.

Das Speisewasser wird entweder gewogen oder in tarirten Gefässen, deren Inhalt nach der Temperatur des Wassers zu berichtigen ist, gemessen; bei genauen Versuchen ist nur ersteres zulässig. Die Speisungen müssen regelmässig und möglichst ununterbrochen geschehen; kurz vor Beginn und kurz vor Schluss des Versuches sind Speisungen zu vermeiden. Die Temperatur des Speisewassers wird gemessen im Behälter, aus welchem gespeist wird, und kurz vor dem Eintritt in den Kessel, und zwar bei jeder Speisung, mindestens halbstündlich. Die Speisung durch Injectoren ist nur zulässig, wenn sie den Dampf aus dem Versuchskessel erhalten.

Findet gleichzeitig mit der Untersuchung der Dampfkesselleistung eine Untersuchung des Dampfverbrauches einer von dem Kessel gespeisten Dampfmaschine [2]) statt, so ist die Verwendung von Dampfpumpen zur Speisung unzulässig, welche ihren Betriebsdampf aus dem Versuchskessel entnehmen oder deren Abdampf mit dem Speisewasser in Berührung kommt.

Alles Leckwasser an den Kesselgarnituren sowie etwa ausgeblasenes Wasser ist aufzufangen und in Rechnung zu bringen. Das auf diese Weise ermittelte Wassergewicht ist umzurechnen auf Speisewasser von 0° und Dampf von 100°. (Siehe Tabelle weiter unten.)

---

1) Z. B. selbstthätig; J. 1882, 486.

2) 1 Pf. = 75 mk secundlich $= \frac{75 \times 60 \times 60}{425} = 635$ w stündlich.

Bei der Bestimmung des Brennmaterialverbrauchs ist darauf zu achten, dass zum Beginn des Versuches das Feuer in einen normalen Zustand der Beschickung und Reinigung gebracht, Asche und Schlacke aus dem Aschenfall entfernt werden. Die Dauer und der Brennmaterialverbrauch des Anheizens werden vermerkt, bleiben aber ausser Berechnung. Das während des Versuches zur Verwendung kommende Brennmaterial ist zu wiegen und angemessen zu zerkleinern; die Beschickung des Rostes geschieht möglichst regelmässig. Schlacken und Asche werden gewogen und auf ihren Gehalt an brennbaren Stoffen geprüft (vgl. S. 8).

Versuche, bei welchen nachweisbar erhebliche Wassermengen durch den Dampf mechanisch mitgerissen werden — Dampfwasser (Condenswasser) mit Silbernitrat zu prüfen — sind unbrauchbar.

Verdampfungsversuche ohne gleichzeitige Untersuchung der Rauchgase haben wenig oder gar keinen Werth. —

Vom Verfasser (J. 1885, 1298) ausgeführte Versuche ergaben z. B. für drei verschiedene Dampfkessel folgende Wärmevertheilung:

		I	II	III
Kohle auf 1 qm Rostfläche	k	123,8	86,3	49,8
Wasser auf 1 qm Heizfläche	„	26,6	24,7	8,7
Brennwerth der Kohle, calorimetrisch bestimmt . .	w	7790	7720	7630
davon in Wasser aufgenommen	Proc.	74,9	68,4	83,6
Verlust in den Herdrückständen	„	2,1	3,6	0,9
„ durch unvollständig verbrannte Gase . . .	„	—	—	0,3
„ „ die höhere Temperatur der Rauchgase .	„	16,7	19,3	10,6
„ „ Leitung und Strahlung als Rest . . .	„	6,3	8,7	4,6

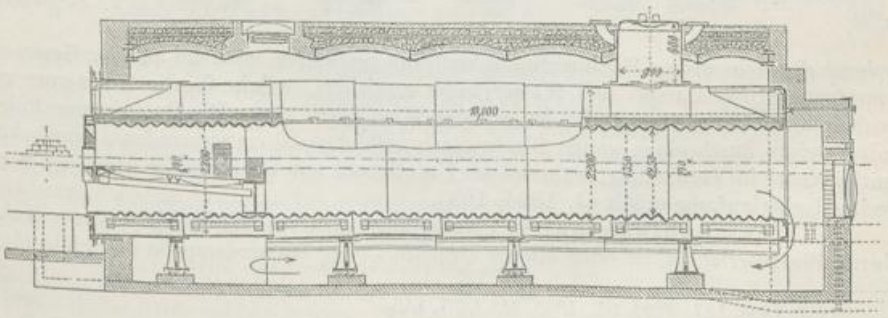
In den Pulverfabriken Rottweil und Düneberg konnte durch bessere Betriebsaufsicht bei einer Dampfkesselanlage der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase auf durchschnittlich 13,1 Proc. gebracht und dadurch der Verlust durch die Kamingase auf 12 Proc. des Brennwerthes ermässigt werden. In Rottweil wurden im J. 1891 58 798 488 k Dampf erzeugt und der Dampfpreis stellte sich durchschnittlich für 1000 k auf 4,25 Mark einschliesslich des Anheizens und aller Verluste. Im J. 1892 dagegen war der Dampfpreis nur 3,24 Mark und vom 1. April 1892 bis 31. März 1893 nur noch 3 Mark. Es ist demnach der Dampfpreis um 1,01 Mark bez. 1,25 Mark billiger geworden, was bei der Dampfmenge von 58 798 488 k eine Ersparniss von 59 386 Mark bez. 73 498 Mark ergibt. Hiervon kommen nur etwa 38 Proc. auf die billigeren Kohlen und 62 Proc. auf die im Betriebe erzielten Verbesserungen einschliesslich der Wasserreinigung.

Die Grössenverhältnisse der Roste (S. 58) von Dampfkesselfeuerungen und der Schornsteine hat H. v. Reiche in folgender Tabelle (s. S. 63) zusammengestellt. In derselben bezeichnet F:R das Verhältniss von Heizfläche zu Rostfläche, F:f das Verhältniss von Heizfläche zum obersten Schornsteinquerschnitt, und R:f das Verhältniss von Rostfläche zum obersten Schornsteinquerschnitt.

Bei den Flammrohrkesseln mit Innenfeuerung wird hinter dem Rost eine Feuerbrücke angebracht, um das Herabrutschen der Kohlen zu verhüten (Fig. 53 u. 54). Fig. 53 zeigt ausserdem, wie eine zu grosse Rostfläche abgedeckt werden kann. Diese Kessel mit weitem Flammrohr, welches der grösseren Festigkeit wegen aus Wellblech hergestellt ist, bewähren sich recht gut, da in dem weiten Flammrohre die Verbrennung vollständiger ist als in engen Flammenröhren. Die Feuergase kehren durch den Unterzug II nach vorn zurück und gehen durch III wieder nach hinten. Die eingeschriebenen Maasse beziehen sich auf den Kessel, mit welchem der oben erwähnte Verdampfungsversuch I ausgeführt wurde. Da es hierbei weniger auf gute Ausnutzung der Kohlen als auf grosse Dampflieferung ankam, so wurden bei einem anderen Versuch auf je 1 qm Heizfläche stündlich 29,5 k Wasser verdampft, dabei auf 1 qm Rost 127 k Kohlen verbrannt und doch wurde eine 9,0- bis 9,7fache Verdampfung erzielt.

	Westfälische Steinkohle (Kesselkohle)				Beste Anhalter Braunkohle			
Auf 1 qm Rostfläche werden stündlich verbrannt k =	40	60	80	100	100	200	300	450
I. Stark geschonter Kessel. 1 qm Heizfläche gibt stündlich 10 k Dampf.	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 1,11 k Kohlen.				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 3,33 k Kohlen.			
F : f = etwa 220	1 k Kohle gibt 9 k Dampf.				1 k Kohle gibt 3,33 k Dampf.			
F : R =	36,0	54,0	—	—	33,33	—	—	—
R : f =	6	5	—	—	7	—	—	—
II. Mässig geschonter Kessel. 1 qm Heizfläche gibt stündlich 16,66 k Dampf.	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 2,08 k Kohlen.				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 5,55 k Kohlen.			
F : f = etwa 180	1 k Kohle gibt 8 k Dampf.				1 k Kohle gibt 3 k Dampf.			
F : R =	—	28,8	38,4	48,0	18,0	36,0	—	—
R : f =	—	5	4	4	7	6	—	—
III. Mässig angestrengter Kessel. 1 qm Heizfläche gibt stündlich 23,33 k Dampf.	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 3,33 k Kohlen.				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 8,75 k Kohlen.			
F : f = etwa 140	1 k Kohle gibt 7 k Dampf.				1 k Kohle gibt 2,66 k Dampf.			
F : R =	—	—	24,0	30,0	11,4	22,8	34,28	—
R : f =	—	—	4	4	7	6	5	—
IV. Stark angestrengter Kessel. 1 qm Heizfläche gibt stündlich 30 k Dampf.	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 5 k Kohlen.				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 12,85 k Kohlen.			
F : f = etwa 100	1 k Kohlen gibt 6 k Dampf.				1 k Kohle gibt 2,33 k Dampf.			
F : R =	—	—	—	20,0	—	15,5	23,3	35,0
R : f =	—	—	—	4	—	6	5	4

Fig. 53.



Bei der Dampfkesselanlage der Spinnerei Pfersee ist durch den aus einem Cornwallkessel mit darüber gelegtem Heizröhrenkessel zusammengesetzten Doppelkessel (Fig. 55 u. 56) die sogen. innere Heizfläche möglichst gross gemacht, um eine starke Erhitzung des Kesselmauerwerkes zu vermeiden und die Wärmeverluste durch das Mauerwerk möglichst herabzudrücken. Ein Hauptvorzug des ganzen Kesselsystems besteht noch darin, dass sowohl der Unterkessel, als auch der Oberkessel mit gesondertem Dampfraume versehen sind und dass beide Dampfräume mit einem reichlich bemessenen Dampfsammler in Verbindung stehen, von wo aus der Dampf nach den Verbrauchsstellen geleitet wird. Aus dieser Anordnung ergibt sich zunächst, dass die Dampfblasen bei ihrem Aufstiege keine besonders hohe Wassersäule zu überwinden haben; ferner wird durch die beiden Wasser-

Fig. 54.

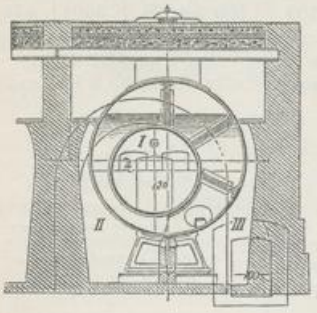


Fig. 55.

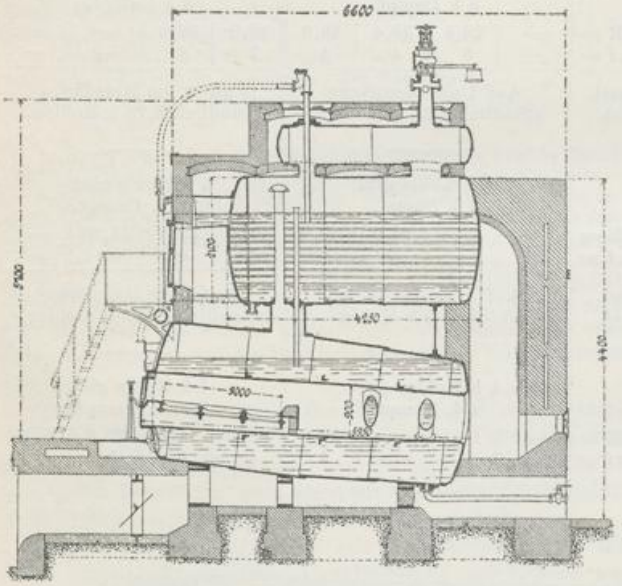
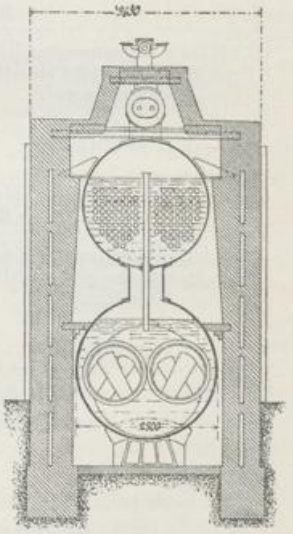


Fig. 56.



spiegel eine sehr grosse Verdampfungsoberfläche geschaffen, während aus der Gesammtanordnung grosse Dampf- und Wasserräume resultiren, welche für die Erzeugung von technisch trockenem Dampf von der grössten Wichtigkeit sind. Die Dampfräume stehen mittels eines durch einen weiten Blechstutzen geführten 16 cm messenden Dampfrohres mit einander in Verbindung, während der Unterkessel sein Speisewasser durch ein 8 cm weites Ueberlaufrohr erhält (J. 1894, 102).

Kohlenstaubfeuerung[1]). Neuerdings wird vielfach feingepulverte Kohle durch Wurfvorrichtungen oder mittels Druckluft oder Wasserdampf in den glühend zu

1) J. 1893, 137; 1894, 97; 1896, 91; 1897, 148.

erhaltenen Feuerraum eingeworfen. Es lässt sich auf diese Weise leichter eine rauchfreie Verbrennung erzielen, als durch Aufwerfen der nichtgepulverten Kohlen. Das Pulvern der Kohlen und das Einführen derselben in die Feuerung erfordert aber besondere Maschinenkraft.

Flüssige Brennstoffe, Erdöl (vgl. S. 108), Steinkohlentheer, Braunkohlentheer und Theeröle (vgl. S. 82) werden ebenfalls für Dampfkesselfeuerungen verwendet (vgl. J. 1896, 93). Auf der Ausstellung in Chicago wurden z. B. die Brenner durch concentrische Rohre nach dem Vorbild der Injectoren gebildet. In Fig. 57 ist der Weg des Dampfes durch Pfeile angegeben, ebenso der des Oeles. Das Oel tritt aus

Fig. 57.

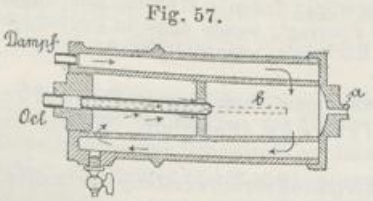
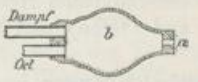


Fig. 58.



einer kleinen Oeffnung des Rohres aus, das sich in der Mitte des Dampfcylinders befindet, wird in dem Raum *b* zerstäubt und tritt als Gemisch durch den Deckel *a* aus, um vor der Oeffnung verbrannt zu werden. Bei dem Brenner Fig. 58 ist der Vorgang derselbe, der Unterschied ist lediglich in dem Wege des Dampfes zu finden.

Die Dampfkesselanlage in Friedenshütte für Hochofengase ist mit sogen. Sicherheitsdampfkesseln nach Schmidt versehen. Das Gas tritt aus der Hauptleitung, welche, hinter den Kesseln liegend, das Kesselhaus in der ganzen Länge durchzieht, durch ein mit Drosselklappe versehenes senkrechtes Rohr von 47 cm Weite in eine Kammer, in welcher der mitgeführte Zinkstaub sich zum Theil ablagert. Durch Ventile tritt dasselbe dann in die Verbrennungskammern und wird mit der durch Kanäle einströmenden vorgewärmten Luft gemischt. Die Verbrennungskammern werden so heiss und bleiben so glühend, dass sich das Gas auch nach einer einstündigen Unterbrechung noch wieder entzündet. Eine Hilfsfeuerung ist zu diesem Zwecke also unnöthig; nur beim Anheizen eines neuen Kessels wird auf der Hilfsfeuerung ein kleines Feuer zum Anzünden der Gase unterhalten (vgl. J. 1887, 321; 1888, 136; 1889, 207).

Gute Generatorgasfeuerungen verhüten zwar das Rauchen der Schornsteine, sind aber für Dampfkessel wenig empfehlenswerth. Die beste Lösung der namentlich für grössere Städte so wichtigen Rauchfrage ist der Ersatz der häuslichen Feuerungen durch Leuchtgas- oder Wassergasbrenner (S. 50) und der Dampfmaschine durch die Gaskraftmaschine (S. 47).

Zimmerheizung. Eine Heizungsanlage hat den Zweck, die Wohnräume u. dgl. mit möglichst wenig Brennstoffaufwand gleichmässig zu erwärmen ohne die Zimmerluft zu verunreinigen. Damit werden alle die Heizungsarten ausgeschlossen, welche die Verbrennungsproducte nicht abführen, z. B. die sogen. Carbonatronöfen von A. Nieske, verschiedene Leuchtgasöfen u. dgl. Derartige Vorrichtungen zeugen thatsächlich von einer erstaunlichen Gedankenlosigkeit, da ja ein Ofen überhaupt nur den Zweck hat, die Wärme von den Verbrennungsproducten zu trennen.

Geschichte. Die einfachste Form der Feuerung, welche sich bei den ältesten Völkern nachweisen lässt, bestand in einem offenen Herd, auf dem der Brennstoff einfach aufgeschichtet wurde. Dieser Herd, welcher inmitten des Raumes stand, wobei der Rauch durch die Thüre

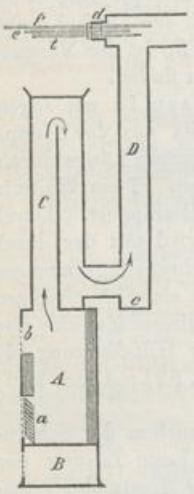
oder eine Oeffnung im Dache den Abzug fand, ist auch der Mittelpunkt, von dem alles Culturleben ausgegangen ist. Wir finden dann bei den Römern Heizanlagen, wo die Wärme der Heizungen durch Kanäle unter den Fussböden und durch lothrechte Röhren in der Mauer in das obere Geschoss geleitet wurde. Eine solche Vorrichtung zur Erwärmung hiess „hypocaustum" und ist somit als Vorläufer der sogen. „Luftheizung" anzusehen. Derartige Heizvorrichtungen finden sich vorzüglich erhalten auf der Saalburg bei Homburg.

Den Hypocausten ähnliche Heizvorrichtungen finden sich in der Kaiserpfalz in Goslar und in Klöstern, wo in Heizkammern grosse Steine glühend gemacht wurden und dann die darüber geleitete Wärme in die zu erwärmenden Räume geführt wurde. Im 7. Jahrhundert ging man dann allmählich zu Kaminen[1]) und Oefen über. Der Kamin stand ursprünglich, wie der Herd der alten Völker, in der Mitte des Raumes oder Saales und fand der Rauch, wie dort, durch eine Dachluke den Abzug, während wir später, z. B. in den romanischen Schlossbauten, den Kamin schon an die Wand oder gar in eine Ecke gerückt finden. Während die Kaminheizung in England, Frankreich und Italien noch heute vorwiegt, wurde diese in Deutschland durch die Oefen[2]) verdrängt. Anfangs hatte man nur Kachelöfen, eiserne Oefen wurden erst im 14. Jahrhundert eingeführt.

Die verschiedenen Heizungsarten kann man eintheilen in Einzelheizungen (Kamine und Oefen) und Sammelheizungen (Feuerluft-, Wasser- und Dampfheizung).

Kaminheizung ist mit grosser Brennstoffverschwendung verbunden. Sie wird in Deutschland nur noch da angewendet, wo es mehr auf Ausstattung als auf Heizung des betreffenden Raumes ankommt. Die angeblichen Vorzüge der Heizung mit strahlender Wärme muss Verf. bestreiten (vgl. J. 1887, 145).

Fig. 59.



Ofenheizung ist am verbreitetsten. Zur Erläuterung der Wirkungsweise eines eisernen Ofens diene die (schematisch gehaltene) Fig. 59. Der 0,5 m hohe Feuerraum *A* ist mit feuerfesten Steinen ausgesetzt; die Thüren zu der mit einem schrägen Rost versehenen Schüröffnung *a* und die zum Aschenfall *B* sind mit einer Verschraubung versehen, schliessen daher, wie auch die Füllthür *b*, dicht. Die Rauchgase gehen in der Pfeilrichtung durch den Aufsatz *C* und entweichen durch das Blechrohr *D* zum Schornstein.

In dem Rohransatz *d* ist für Versuchszwecke mittels eines gut schliessenden Korkes das Thermometer *t* (mit Stickstofffüllung), das zum Zugmesser führende Rohr *e* und das mit dem Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (S. 55) verbundene Glasrohr *f* befestigt. Durch die vielen Biegungen werden die Rauchgase völlig gemischt; gleichzeitig bei *c* und *d* genommene Gasproben hatten bis auf 0,1 Proc. genau dieselbe Zusammensetzung. Bei Verwendung von Anthracit hatten z. B. die Gase folgende Zusammensetzung:

1) Bis zum 8. Jahrh. hiess unser Kamin caminata; von da ab jedoch verstand man unter diesem Worte ein heizbares Gemach: Kemenâte, welches unserem Cabinet entspricht, während ein unheizbarer Raum camera, Kammer, hiess und noch jetzt so heisst.

2) Die aus dem 7. oder doch aus dem 8. Jahrh. stammenden Baugesetze der Longobarden erwähnen auch schon der Oefen, welche aus „Töpfen" (topfartigen Hohlziegeln) erbaut waren, und sollen hierzu 250, 500, ja sogar 1000 solche Töpfe für einen Ofen verwendet worden sein. Der Ofen heisst hier pensile (pisile, pensele) und soll dies von pendere (schweben) abstammen, da bei den Römern Luftheizung in Verwendung stand, die Erwärmung der Räume also durch erhitzte, aufsteigende, daher schwebende Luft herbeigeführt wurde. Später ist das Gemach selbst nach dieser Heizeinrichtung — pensile — (Frauengemach, Arbeitsgemach) genannt, obwohl dieses auch von pensum — Aufgabe, Arbeit — hergeleitet wird. Jedenfalls haben sich diese zwei verschiedenen Begriffe später in dem auf das Gemach übertragenen Ausdrucke gedeckt. Pensile, pisile würde also einen geheizten Raum und Arbeitsgemach zugleich bedeuten. Auf ähnliche Weise erhielt vom Ofen, der englisch stove, italienisch stufa hiess, später der von diesem beheizte Raum selbst, die Stube den Namen.

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Abzugsgase Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
2	50	12,5	0	8,0	79,5	240°	Temperatur im Laboratorium 12°.
3	—	12,6	0	7,9	79,5	241	1 mm Zugstärke.
	10	11,5	0	9,1	79,4	240	Dann nachgeworfen, Thüren *a* und *b* geschlossen.
	20	11,8	Spur	8,4	79,8	201	
	30	13,7	0	6,4	79,9	234	
	40	14,1	0	6,2	79,7	242	
	50	13,6	0	6,7	79,7	248	Nochmals aufgeworfen.
4	—	13,5	0	6,9	79,6	206	
	10	13,4	0	7,2	79,4	229	

Diese Versuchsergebnisse entsprechen einem Gesammtwärmeverlust in den Schornstein von nur 8 Proc., so dass also 92 Proc. der Wärme im Zimmer blieben.

Um derartig günstige Brennstoffausnutzung zu erzielen, muss der Feuerraum aller eisernen Oefen mit feuerfesten Steinen ausgesetzt werden. Wenn die Brennstoffe die Eisenflächen berühren, so ist eine vollständige Verbrennung selten möglich. Ausserdem werden die Eisenplatten überhitzt, so dass sie unter Umständen Kohlenoxyd hindurch diffundiren lassen, jedenfalls aber allen organischen Staub versengen, somit die Zimmerluft verderben [1]). (Vgl. J. 1880, 940.) Wünschenswerth ist ferner, dass die Gase einmal wieder nach unten geführt werden, um die Wärme durch die Ofenwandungen an die Zimmerluft abzugeben. Wird der Ofen als Füllofen benutzt, somit zeitweilig, namentlich des Abends, geschlossen, so müssen die unteren Thüren völlig dicht schliessen, da sich sonst Kohlenoxyd bildet, welches bei schlechtem Zuge in das Zimmer treten kann. Wesentlich für die Wärmeausnutzung ist die Regelung des Luftzutrittes. Wurde z. B. bei dem Ofen Fig. 59 nicht nur die Aschenfallthür geöffnet, so dass die Luft durch den wagerechten Rost in den Feuerraum trat, sondern auch die Thür *a*, so stieg die Temperatur der abziehenden Gase rasch, so dass das Thermometer *t* bald entfernt werden musste, während dem verstärkten Zuge entsprechend der Kohlensäuregehalt fiel, der Wärmeverlust aber derartig stieg, dass die letzte der folgenden Analysen etwa 40 Proc. des Brennwerthes entspricht.

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Rauchgase Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
5	—	10,2	0	10,4	79,4	182°	Zug 2,5 mm.
	10	9,0	0	11,6	79,4	247	
	20	8,4	0	12,3	79,3	344	
	30	7,1	0	13,7	79,2	über 360	Zug 4 mm.

Die hunderttausende von Oefen in Deutschland, welche nur mangelhafte, sehr oft gar keine Thüren haben, lassen 50 bis 80 Proc. des Gesammtbrennwerthes der Brennstoffe in den Schornstein entweichen, ein Verlust, der jährlich viele Millionen Mark beträgt (vgl. S. 2).

1) Die Oefen von Meidinger sind daher — wenigstens in Hannover und Göttingen — allgemein wieder beseitigt, um so mehr sie auch eine sehr mangelhafte Brennstoffausnutzung bedingen.

Sollen die eisernen Oefen gleichzeitig Frischluft von Aussen ansaugen, so werden sie mit einem Blechmantel umgeben. Der Mantelofen von Sturm (Fig. 60) ist zur Vergrösserung der Heizflächen an den Aussenflächen mit Rippen versehen. Die kleinen Luftkanäle *F* in der Scharmotteausfütterung werden besser fortgelassen; im Uebrigen ist der Ofen zweckentsprechend.

Bei dem Ofen von Bourdon für Anthracit oder Koksfeuerung stützt sich der runde Füllschacht *A* (Fig. 61 u. 62) unten auf den Rost *C*, welcher mittels eines Hebels *a* geschüttelt werden kann, um Asche und Schlacke (letztere rechts vom unteren Rande

Fig. 60.

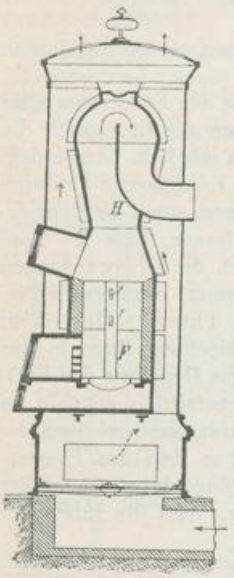


Fig. 61.

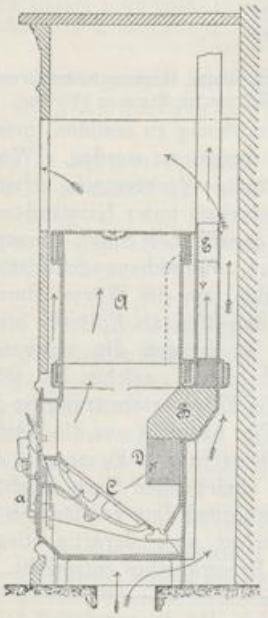
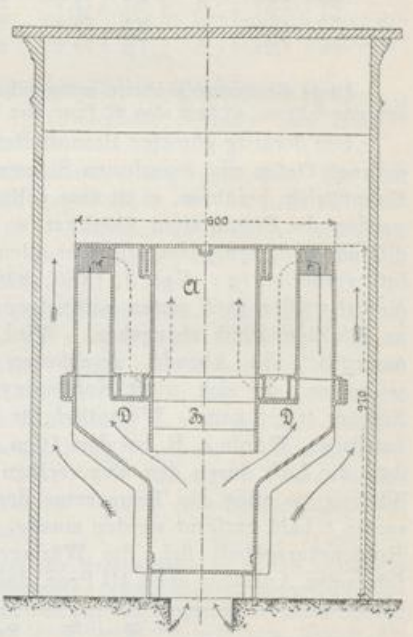


Fig. 62.



des Rostes) niederfallen zu lassen. Die Verbrennungsluft tritt durch ein Ventil ein, welches an der linken Seite der Fig. 61 über *a* erkennbar und durch den Verlauf eines gefiederten Pfeiles ausgezeichnet ist. Der Rauch entweicht durch zwei unter dem Stein *B* ausgesparte Oeffnungen *D* in zwei senkrechte Kanäle (Fig. 62) und in diesen empor, sinkt in zwei anderen senkrechten Kanälen nach unten und entweicht endlich durch die Röhre *E* (Fig. 61) zum Schornstein. Der Unterofen, ausgeschlossen der Boden des Aschenfallraumes, Rost und Thür nebst Zubehör, ist im Ganzen gegossen und oben mit Rillen versehen, die mit Sand gefüllt werden, und in welche sich die Ränder des Füllschachtes *A* sowie die sämmtlicher Rauchwege, welche mit *A* zusammengegossen sind, einlegen. Der Deckel des Füllschachtes *A* greift mit seinem nach unten gerichteten Rande ebenfalls in eine Sandrinne. Die zu erwärmende Luft bewegt sich nach den gefiederten Pfeilen.

Die Thonöfen werden aus gebrannten Thonkacheln aufgemauert, welche meist von innen noch einen Lehmverputz erhalten. Da die Wärmeübertragung von solchen Thonplatten nur etwa $^1/_3$ so gross ist als von gusseisernen Platten (S. 70), so müssen

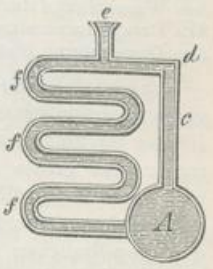
die Kachelöfen für gleiche Wärmemengen etwa dreimal so gross sein, als eiserne Oefen. Ist das nicht der Fall, so gehen die Gase mit hoher Temperatur in den Schornstein. (J. 1889, 165).

Versuche, welche Verf. an einem 1,2 m breiten und 3 m hohen Kachelofen mit einem Einsatz ausführte (J. 1879, 1259), ergaben, dass bei Steinkohlenfeuerung 40 bis 80 Proc. der Wärme in den Schornstein entwichen, dass somit Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als Eisenöfen. Dem entsprechend gingen auch die Gase aus dem Kachelofen mit durchweg 100° mehr in den Schornstein als aus dem kleinen eisernen Ofen (S. 66), dessen Oberfläche vollständig mit kleinen, vorspringenden Verzierungen bedeckt, für die Wärmeabgabe demnach sehr günstig ist. Der Wärmeverlust der Kachelöfen kann allerdings durch guten Verschluss der Thüren gemindert werden; wegen der ungleichen Ausdehnung von Eisen und Thon ist aber ein völliger Verschluss wohl kaum zu erreichen. Wird die Luftzufuhr bei dem mit Steinen ausgesetzten eisernen Ofen richtig durch gut schliessende Thüren gehandhabt, so halten sie die Wärme wohl ebenso lange als die Kachelöfen; jedenfalls lassen sie meist weit weniger Wärme in den Schornstein gehen als diese, sind daher überall da vorzuziehen, wo man Ursache hat, sparsam zu sein.

Feuerluftheizung oder kurzweg Luftheizung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Ofenheizung wesentlich nur dadurch, dass die Feuerung ausserhalb, d. h. in der Regel unter den zu heizenden Räumen steht, in welche die an den heissen Flächen erwärmte Luft aufsteigt (vgl. J. 1889, 155). Die der Luftheizung gemachten Vorwürfe der „trockenen Luft" sind völlig unbegründet (J. 1887, 211).

Wasserheizung. Wie die schematische Fig. 63 zeigt, steigt das im Kessel *A* erwärmte Wasser im Rohre *c* bis *d* auf, wird durch Wärmeabgabe in den Heizkörpern *f*, welche in den zu heizenden Räumen stehen, wieder schwerer und fliesst zum Kessel zurück. Bleibt die Leitung an der höchsten Stelle bei *e* offen, so kann kein Dampfüberdruck entstehen und wir haben eine Niederdruckwasserheizung; ist die Vorrichtung geschlossen, so dass das Wasser auf 180 bis 200° erwärmt wird (Perkins'sche Röhren), so ist es eine Hochdruckwasserheizung. Bei letzterer können zwar die Heizkörper kleiner sein, man hat aber auch die Gefahr einer Explosion [1]).

Fig. 63.



Dampfheizungen arbeiten ebenfalls mit niedrigem Druck (etwa 0,5 Atm., sogen. Niederdruckdampfheizung) oder mit hohem Druck (Hochdruckdampfheizung). Bei beiden wird der Dampf in die Heizkörper geleitet, welche in den zu erwärmenden Räumen aufgestellt sind, verflüssigt sich hier durch Abgabe seiner latenten (und theilweise auch seiner specifischen) Wärme und das Dampfwasser fliesst zum Kessel zurück.

Um den Wärmebedarf eines zu erwärmenden (bez. Kältebedarf eines zu kühlenden) Raumes, sowie die Grösse der Heizflächen zu berechnen, dient die folgende Zusammenstellung der stündlichen Wärmeübertragung für je 1 qm Fläche und 1° Temperaturunterschied nach H. Fischer [2]) (F) und Redtenbacher (R) für gemauerte, dem Freien zugekehrte Wände.

---

1) Noch mag angeführt werden, dass man sich auch des durch die Erdwärme erwärmten Wassers zum Heizen bedient; das warme Wasser artesischer Brunnen wird zum Heizen von Gewächshäusern, Fabriken u. s. w. benutzt, ebenso das Wasser heisser Quellen, so findet z. B. in der katholischen Stadtkirche zu Baden-Baden seit 1867 Warmwasserheizung durch die dortigen, in der Nähe entspringenden Thermalquellen (von 67° Temperatur) statt.

2) Handbuch der Architektur, 4. Bd., 2. Aufl. (Darmstadt 1891), S. 123.

Wandstärke in Metern	Backsteinmauern		Bruchsteinmauern	
	F w	R w	F w	R w
0,27	1,66	—	—	—
0,30	—	1,80	2,45	2,00
0,40	1,27	1,37	2,12	1,63
0,50	—	1,17	1,87	1,36
0,53	1,03	—	—	—
0,60	—	1,00	1,68	1,16
0,66	0,86	—	—	—
0,70	—	0,87	1,52	1,01
0,79	0,74	—	—	—
0,80	—	0,77	1,39	0,90
0,90	—	0,70	1,28	0,81
0,92	0,66	—	—	—
1,00	—	0,63	1,18	0,73

Beiderseitig geputzte Bretterwand	1,5 w
Zimmerdecken	0,5 bis 0,7 „
Fussboden	0,3 „ 0,5 „
Einfache Fenster	5,0 „
Doppelfenster	1,8 „

Stündliche Wärmeüberführung:

Aus Luft oder Rauch dnrch eine etwa 1 cm dicke Thonplatte in Luft . .	=	5 w
Aus Luft oder Rauch durch eine Wand von Gusseisen	=	10 bis 14 „
Aus Luft oder Rauch durch eine eiserne Wand in Wasser und umgekehrt .	=	13 „ 20 „
Aus Wasserdampf durch eine eiserne Wand in Luft	=	11 „ 18 „
Aus Dampf durch eine metallene Wand in Wasser	=	800 „ 1000 „
Aus Dampf durch Metallwand in Luft	=	14 „

Schlusswort. Alle Sammelheizungen haben den Stubenöfen und Kaminen gegenüber den grossen Vorzug, dass die Wärmeentwicklung ausserhalb der zu heizenden Räume stattfindet, dass diese daher frei bleiben von Asche, Russ u. dgl. Sie bedingen ferner eine grosse Arbeitsersparung, da für eine grössere Anzahl Zimmer nur eine und zwar unmittelbar neben dem Kohlenraume befindliche Feuerung zu bedienen ist, mit welcher ausserdem viel leichter eine gute Brennstoffausnutzung erzielt wird als mit den gewöhnlichen Stubenöfen. Schliesslich ermöglichen alle Sammelheizungen viel leichter als Stubenöfen eine ununterbrochene Heizung und somit eine gleichmässige Durchwärmung des Zimmers.

Von den Sammelheizungen ist die Feuerluftheizung am billigsten in der Anlage, einfach zu bedienen und bewirkt bei kräftigem Luftwechsel eine sehr gleichmässige Durchwärmung des Zimmers. Sie ist aber wenig geeignet für die Heizung in wagerechter Richtung weit von einander entfernter Räume, weil die warme Luft möglichst senkrecht aufsteigen soll, so dass das Einbauen in bereits vorhandene Häuser zuweilen Schwierigkeiten macht. Nur in solchen Fällen sind Wasser- und Dampfheizungen vorzuziehen.

Erwähnenswerth ist noch die Heizung mit Leuchtgas. Dieselbe ist zwar sehr angenehm, aber theuer. 1 cbm Leuchtgas entwickelt etwa 53 hw (Wasserdampf als Verbrennungsproduct; vgl. S. 36). Davon können, wie Verf. gezeigt hat (J. 1883, 1284) etwa 50 hw ausgenutzt werden. Man rechnet für ein kleineres Zimmer während des ganzen Winters im Durchschnitt täglich 100 hw. Dazu sind 2 cbm Leuchtgas erforderlich, welche in den verschiedenen Orten 24 bis 50 Pfg. kosten, während man bei verständiger Sammelheizung (S. 70) für nur 5 bis 7 Pfg. Kohlen gebraucht; für

Ofenheizung kommt das Eintragen der Kohlen, die vermehrte Arbeit, der unvermeidliche Schmutz mit in Frage, sowie die Schwierigkeit eine gleichmässige Temperatur zu halten (während die Heizung mit Leuchtgas keine Hülfe der Dienstboten verlangt und bei Anwendung mehrerer abstellbarer Flammen sehr leicht, namentlich wenn man in der kälteren Jahreszeit einige Flammen auch des Nachts brennen lässt, eine nur innerhalb 2 bis 3° schwankende, angenehme Wärme erzielt werden kann). Man wird daher für eine gute Ofenheizung 6 bis 8 Pfg., für die gewöhnlichen Kachelöfen aber etwa 12 Pfg. rechnen müssen [1]).

Gasfeuerungen. Die Gasfeuerungen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Feuerungen wesentlich dadurch, dass die Brennstoffe [2]) erst vergast (S. 40), dann verbrannt werden, dass somit die atmosphärische Luft an zwei verschiedenen Stellen zugeführt wird. Die zur Vergasung erforderliche (sogen. primäre) Luft tritt meist durch den Rost in den Brennstoff, die zur Verbrennung des gebildeten Gases erforderliche (sogen. secundäre) Luft tritt erst in den Verbrennungsraum (vgl. S. 74).

Eine Gasfeuerung für Braunkohle zeigen Fig. 64 und 65. Bei dieser von Heupel gebauten Feuerung in der Saline Aussee sind die Sudpfannen Z 17,1 m lang, 7,6 m breit, so dass je eine Heizfläche 130 qm beträgt, für welche 3 Generatoren A mit Rosten T und P nach der Breite der Sudpfanne gleichmässig vertheilt hergestellt wurden. Die Regelung der Gasentwickelung geschieht mittels gut schliessender Luftklappen in der Thüre E vor dem Aschenraum D. Der Gasverbrennungsapparat, welcher vom Füllschacht A durch eine einfache Gewölbsgurte getrennt ist, besteht aus einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten, nahezu wagerechten Gitterwerk F und aus dem senkrechten Gitterwerk e, zwischen welchen sich der eigentliche Verbrennungsraum B befindet und in welchen die in den Seitenwandungen des Generators angebrachten Luftkanäle n einmünden. Die im Generator entwickelten Heizgase gelangen durch das Gitterwerk F in den oben geschlossenen Verbrennungsraum B, wo sie mit der aus den Luftkanälen n regelbar zuströmenden, in den Ofenwandungen erwärmten Luft vermengt werden und sich dadurch entzünden. Eine ähnliche Feuerung ist auf der Saline Rosenheim (J. 1882, 292; 1883, 305).

Fig. 64.

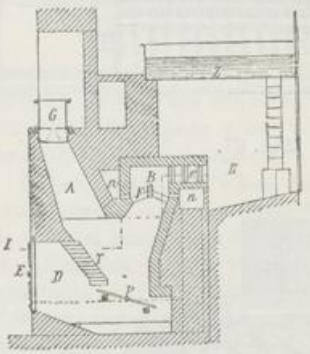
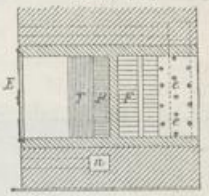


Fig. 65.

Schnitt I-II.



Steht der Gaserzeuger oder Generator nicht unmittelbar unter dem Feuerraum, z. B. beim Boetius'schen Generator (Fig. 29 S. 39) oder vielen Retortenöfen (S. 78), so ist mit der Gasfeuerung zunächst ein Wärmeverlust verbunden (S. 40), der aber

1) An die Zimmerheizung durch Reibung oder Elektricität ist nicht ernstlich zu denken, da beide — Dampfmaschinen vorausgesetzt — nur 3 bis 5 Proc. der aufgewendeten Wärme nutzbar machen (vgl. J. 1882, 1171; 1884, 1332).

2) Das in einigen Gegenden Nordamerikas dem Boden entströmende Naturgas, welches neuerdings eine sehr ausgedehnte Anwendung findet (J. 1887, 87) und die als Nebenproduct erhaltenen Hochofengase (s. Eisen) natürlich ausgenommen.

dadurch wieder ausgeglichen werden kann, dass die Verbrennungsluft, seltener die Vergasungsluft, durch die Abhitze stark vorgewärmt wird.

Die Vorwärmung der Vergasungsluft kann insofern bedenklich werden, als dadurch die Temperatur im Gaserzeuger gesteigert wird, somit auch die Einwirkung der Schlacke auf das Mauerwerk [1]). Sie hat ferner nur dann Werth, wenn die Generatorgase mit der hohen Temperatur in die Feuerung treten, wenn also Gaserzeuger und Verbrennungsraum zusammengebaut sind, oder wenn die Hitze zur Zerlegung von Wasserdampf bez. Kohlensäure verwendet wird (S. 43).

Fig. 66.

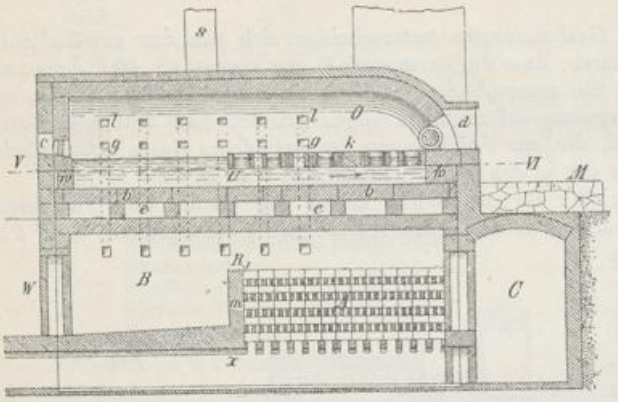
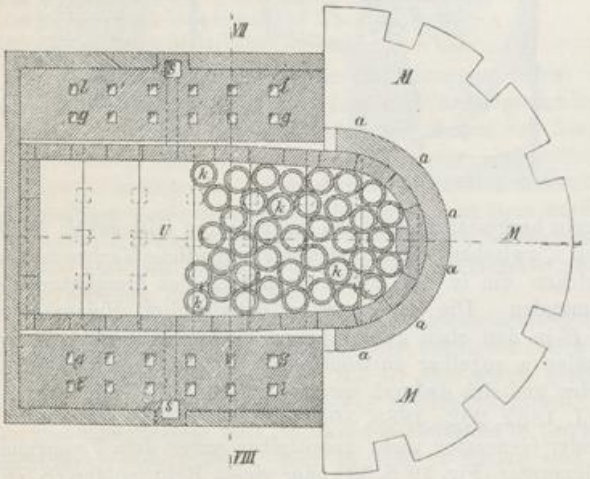


Fig. 67.



Viel wichtiger ist die Vorwärmung der Verbrennungsluft. Dieselbe wird, nach dem Vorgange von Fr. Siemens, dadurch erzielt, dass man die den Ofen mit hoher Temperatur verlassenden Verbrennungsgase durch ein Gitterwerk von Steinen (Wärmespeicher, Regenerator) führt und dann durch Umkehrung der Zugrichtung durch die glühende Steinfüllung die Verbrennungsluft aufsteigen lässt (vgl. auch Fig. 22 S. 26). Nach dem zweiten Verfahren überträgt man die Wärme der Verbrennungsgase durch Trennungswände auf die aufsteigende Luft (Fig. 73 und 74).

Von einem mit Wärmespeichern der ersteren Art versehenen Siemens'schen Glasschmelzofen zeigt Fig. 66 einen Längsschnitt durch die Wanne und einen Wärmespeicher, Fig. 67 einen Horizontalschnitt nach V-VI durch die Wanne und Fig. 68 einen Querschnitt nach VII-VIII durch den ganzen Ofen, Fig. 69 den Durchschnitt einer Arbeitsstelle. Die vier Wärmespeicher (Regeneratoren) R_1 bis R_4 liegen

1) Hierbei ist auch die Zusammensetzung der Asche zu berücksichtigen; bei einer basischen Schlacke dürfen keine sauren (kieselsäurereichen) Steine, bei saurer Schlacke keine basischen Steine verwendet werden; s. Thon.

dicht neben einander und bilden bei gleicher Länge ein zusammenhängendes Ganze mit dem Ofen, wodurch der Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung geringer wird als früher. Der grössere Theil A der Regeneratoren ist mit Scharmottesteinen ausgesetzt, der durch die Mauer m davon getrennte kleinere Theil B nicht. Dieser der Einlegestelle zunächst liegende Theil nimmt die mechanisch fortgeführten Bestandtheile des Glassatzes auf, so dass die ausgesetzten Regeneratoren A rein bleiben; diese sind übrigens von der Rösche C aus, die Theile B von den Wechselklappen W aus leicht zugänglich. Die Wanne selbst bildet ein Ganzes, in Folge dessen Reparaturen seltener werden. In der geschmolzenen Glasmasse U schwimmen an dem den Arbeitsstellen a des Ofens zugewendeten Ende Thonkränze oder Ringe k, während durch den oberen Theil O des Ofens die Flamme streicht, so dass das Schmelzen des Glases nur von der Oberfläche aus erfolgt. Der Boden b und die Wände w der Wanne sind wie früher mit Luftkühlungen e umgeben, in denen mittels der Schornsteine s eine lebhafte Bewegung kalter Luft unterhalten wird. Neben Erzielung einer längeren Haltbarkeit des Wannenmaterials wird dadurch verhindert, dass das Glas durch die Fugen in die darunter liegenden Wärmespeicher dringen kann. (S. Glas.)

Fig. 68.

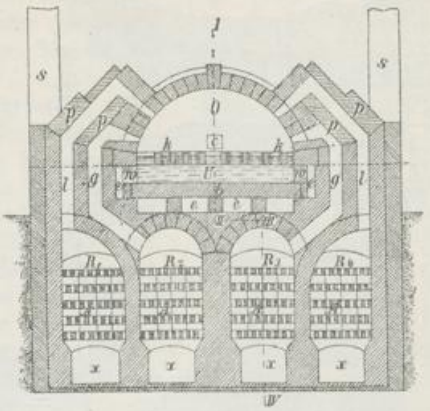
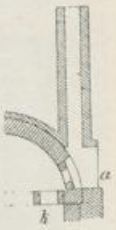


Fig. 69.



Angenommen, die Luft trete durch den heissen Wärmespeicher R_1 und Kanal l, das (durch die lange Leitung abgekühlte — vgl. S. 40) Generatorgas durch Wärmespeicher R_2 und Kanal g in den Verbrennungsraum O, so entweichen die Verbrennungsgase durch die gegenüberliegenden Kanäle $g\,l$ und Wärmespeicher R_3 und R_4, um an die Scharmottefüllung A derselben den grössten Theil der Wärme abzugeben. Sind nun die Füllungen A der Wärmespeicher R_1 R_2 entsprechend abgekühlt, die von R_3 und R_4 aber in höchster Hitze, so werden die Schieber umgestellt, so dass nun die Luft durch R_4, das Gas durch R_3 eintreten, während die Verbrennungsgase durch die Wärmespeicher R_1 und R_2 entweichen, um diese auf die frühere Temperatur zu bringen. Ist dieses geschehen, so wird wieder umgeschaltet u. s. f.

Als Beispiel der zweiten Art von Wärmegewinnung aus den Verbrennungsgasen zeigen sich (Fig. 70 bis 74 S. 74 u. 75) die sogen. Münchener Generatoröfen von N. H. Schilling. Die zur Vergasung der Koks nöthige Luft tritt durch die mit Schieber regelbare Oeffnung A ein und mischt sich mit den aus dem Kasten B aufsteigenden Wasserdämpfen. Das Gasgemisch durchzieht die Kanäle c bis c_3, erwärmt sich an den durch die abziehenden Rauchgase geheizten Kanalwänden, tritt unter dem Rost D aus und gelangt durch den Aschenraum w in die Brennschicht. Die gebildeten Generatorgase gehen durch den Kanal F zum Ofen und treffen in den Brennern G mit der vorgewärmten Luft zusammen. Die Verbrennungsgase durchziehen den Retortenofen in der Richtung der Pfeile, verlassen denselben am Ende des Kanales z und treten in die Regenerationsanlage. Die heissen Gase gehen durch die Kanäle o bis o_3, welche zwischen den Kanälen n bis n_4 für Vorwärmung der Verbrennungsluft liegen, dann

Fig. 70.

Fig. 71.

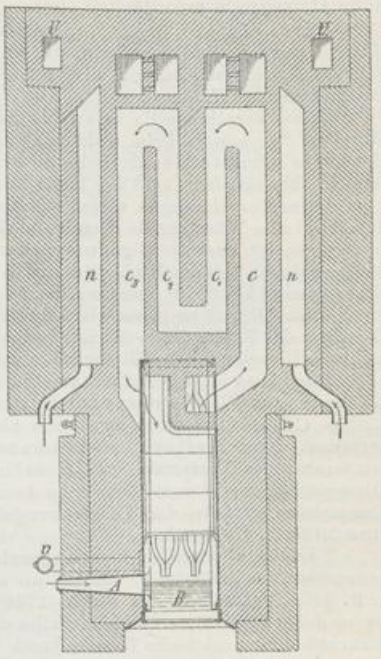
Fig. 72.

Fig. 73.

durch Kanal o_4, durch dessen Wände das nach dem Generator ziehende Gemisch von Luft und Wasserdampf erwärmt wird, treten bei r unter den Wasserkasten B und gelangen durch s in den Rauchkanal O. Zur rascheren Uebertragung der Wärme aus den Rauchgasen auf die zum Ofen ziehende Luft und zur Erreichung eines festen Aufbaues und sicheren Fugenschlusses der sogen. Regeneration sind die einzelnen Kanäle mit gelochten Steinen durchzogen, welche die Wärme abgebende Fläche vergrössern. Der Rauchschieber zur Regelung des Schornsteinzuges befindet sich hinter der Regeneration, nicht hinter dem Ofen, damit der Druckunterschied in den neben einander liegenden Kanälen möglichst gering gemacht werden kann. Die Heizfläche des Wasserkastens unter dem Generator ist so gewählt, dass die für alle Fälle ausreichende Dampfmenge von 1000 bis 1300 k erzeugt werden kann, um die Schlackenbildung völlig zu verhindern. Um die Menge des entwickelten Dampfes reguliren zu können, ist eine stellbare Klappe P vorhanden, durch welche kalte Luft zu den Rauchgasen geleitet und so die Temperatur derselben entsprechend ermässigt werden kann. Hat sich bei Verwendung von Koks mit 14 bis 16 Proc. Asche nach etwa 36 Stunden der Aschenraum w mit Verbrennungsrückständen gefüllt, so werden dieselben in folgender Weise entfernt: Durch die Oeffnungen e, welche für gewöhnlich dicht verschlossen sind, werden Eisenstäbe gesteckt, um den im Generator befindlichen Brennstoff abzufangen. Die Verschlussdeckel R und S an der Brust des Ofens werden alsdann abgenommen und die auf dem Rost liegende Asche mit einer Krücke entfernt; alsdann werden sämmtliche Putzöffnungen wieder geschlossen. Das im Kasten B verdampfte Wasser wird durch ununterbrochenen Zulauf von v aus ersetzt; ein Ueberlauf führt das überschüssige Wasser ab. Um ferner bei Inbetriebsetzung des Ofens die Regeneration ausschalten zu können, sind Verbindungskanäle U angebracht, durch welche die Rauchgase aus dem Ofen direct in den Rauchkanal abgeleitet werden können.

Fig. 74.

Schnitt VII-VIII.



Derartige Oefen sind seit 1881 auf der Gasanstalt München in Betrieb. Bei einer Batterie von 6 Oefen wurde die Menge der destillirten Kohle (Saarkohle mit 10 Proc. Plattenkohle), das Gewicht der zur Heizung verbrauchten Koks und die erzeugte Gasmenge ermittelt, und zwar einige Monate nach der Inbetriebsetzung im October 1881 und am Schluss des Betriebes im Febr. und März 1882.

Gasausbeute für den Ofen in 24 Stunden	2300	cbm
Kohlen destillirt in 24 Stunden in 8 Retorten	7350	k
Koksverbrauch für jeden Ofen in 24 Stunden	800	„
Gasausbeute auf jede Retorte in 24 Stunden	287	cbm
Gasausbeute für Ofen und Ladung in 4 Stunden	383	„
Gasausbeute auf 100 k Kohlen	31	„
Kohlen destillirt auf 1 Retorte in 24 Stunden	919	k
Kohlen destillirt für Retorte und Ladung	153	„
Koksverbrauch (mit 14 Proc. Asche) auf 100 k destillirte Kohlen	10,9	„
Koksverbrauch (mit 14 Proc. Asche) auf 100 cbm Gas	34,8	„

Diese letztere Art der Wärmewiedergewinnung hat den Vorzug vor der ersteren, dass nicht alle $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunden die Zugrichtung umgestellt zu werden braucht; es ist aber darauf zu achten, dass die Scheidewände zwischen den Kanälen für Luft und Verbrennungsgase dicht sind, damit hier keine störenden Mischungen stattfinden.

Die Gasfeuerungen haben sich namentlich bewährt im Hüttenwesen (s. d.), zum Schmelzen von Glas (s. d.), Brennen von Thon und Cement (s. d.), überhaupt da, wo hohe Hitzegrade erforderlich sind.

Dissociation der Verbrennungsgase. Ueber die in Feuerungen, namentlich Gasfeuerungen mit Wärmespeichern, erzielbaren Wärmegrade werden die verschiedensten Angaben gemacht; namentlich wird behauptet, dass die Grenze der Hitze nach oben durch die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes bedingt sei.

Zuerst berechnete Bunsen aus den bei der Explosion von je 18,5 cc Knallgas beobachteten Drucken, dass sowohl beim Kohlenoxydknallgase wie auch beim Wasserstoffknallgas nur $^1/_3$ des Gemenges sofort verbrennt; beim Sinken der Temperatur sollen sich auch die übrigen $^2/_3$ verbinden, aber erst bei 1146° der letzte Antheil des Gases verbrennen. (Gasom. S. 325.)

Diese Berechnungen setzen voraus, dass die spec. Wärme von Kohlensäure und Wasserdampf für alle Wärmegrade dieselbe bleibt. Nun haben aber bereits Regnault und Wiedemann gezeigt, dass die Eigenwärme der Kohlensäure und anderer zusammengesetzter Gase (bis 210°) zunimmt. Nach Mallard und Lechatelier ist die Eigenwärme von Kohlensäure und Wasserdampf bei 2000° etwa zweimal so gross wie bei 200°, für Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd etwa $1^1/_2$mal so gross als unter 200°. Auch Berthelot und Vieille bestätigen die Zunahme der Eigenwärme für Kohlensäure und Wasserdampf, so dass diese Berechnungen nicht mehr als Beweise für die Dissociation von Kohlensäure und Wasserdampf gelten können.

Nach Deville zerfällt Wasserdampf bei 2500° völlig in Wasserstoff und Sauerstoff; nach Langer und V. Meyer wird Kohlenoxyd bei 1700° zum geringen Theile zersetzt nach $2CO = CO_2 + C$, Kohlensäure kann aber in Platingefässen auf 1700° erhitzt werden, ohne zu zerfallen. Nach Mallard und Lechatelier's neuen Versuchen ist aber bei der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume (3480°) keine nennenswerthe Dissociation des Wasserdampfes zu bemerken. Kohlensäure zeigte bis 2000° keine Spur von Zersetzung; erst bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases (3200°) zerfielen etwa 30 Proc. Kohlensäure.

Für die industriellen Feuerungsanlagen ist somit dieser Zerfall der Verbrennungsgase ohne nennenswerthe Bedeutung. Selbst wo es sich um ausnahmsweise hohe Temperaturen handelt, z. B. beim Schmelzen von Platin (1780°), beträgt die Dissociation höchstens wenige Procent. Bevor daher die Grösse dieses Zerfalles unter verschiedenen Verhältnissen genau festgestellt ist, braucht sie für praktische Zwecke kaum irgendwie in Betracht gezogen zu werden. Auch eine einigermaassen zutreffende Berechnung der Verbrennungstemperaturen ist leider so lange nicht ausführbar, als nicht die spec. Wärmen der bezüglichen Dämpfe, sowie die etwa mögliche Dissociation genau bekannt sind. An eine unmittelbare Bestimmung der Verbrennungstemperaturen ist bekanntlich gar nicht zu denken (J. 1887, 167).

Freie Flammenentfaltung. Friedr. Siemens behauptet, zur Verbrennung von Gasen mit Luft seien grosse Räume erforderlich, jede Berührung des Gasgemisches mit festen Körpern störe die Verbrennung. Die entwickelte Wärme soll von der leuchtenden Flamme nur durch Strahlung auf die zu erhitzenden Körper übertragen werden (vgl. J. 1889, 126).

Diese Behauptung ist unrichtig, da feste Körper die Verbrennung nur dann stören, wenn sie die Flamme abkühlen, während glühende, feste Körper nicht stören, wie die tägliche Erfahrung bei Ziegelöfen u. dgl. zeigt (vgl. J. 1889, 128).

Es ist ferner unrichtig, dass die Wärmeübertragung nur durch die Flammenstrahlung stattfindet. Nach Helmholtz (J. 1890, 195) werden beim Verbrennen in 6 mm dicker Flamme von der gesammten Verbrennungswärme in Strahlung umgesetzt (Mittelwerthe):

	Hell Proc.	Entleuchtet Proc.
Wasserstoff		3,61
Kohlenoxyd		8,74
Methan	6,17	5,15
Aethylen	11,5	5,12
Leuchtgas	8,5	5,12
Erdöl	18,2	—

Besonders beachtenswerth ist das hohe Strahlungsvermögen des Kohlenoxydes, welches noch grösser ist, als das der leuchtenden Leuchtgasflamme. Nichtleuchtende Kohlenwasserstoffflammen setzen nur 5,1 Proc. ihres Brennwerthes in Strahlung um. Bei nichtleuchtenden Flammen steigt das Strahlungsvermögen mit dem Durchmesser der Flamme.

Zu berücksichtigen ist, dass Gase ihre eigenen Strahlen zurückhalten. Nach Rosetti ist bereits eine Leuchtgasflamme von 1 m Dicke für ihre eigenen Strahlen undurchlässig. Nach den Tyndall'schen Versuchen über das Absorptionsvermögen der Kohlensäure für die Strahlen der Kohlenoxydflamme kann in den mehrere Meter weiten Oefen so gut wie keine Strahlung von einer Seite des Flammenraumes zur anderen gelangen.

Viel bedeutender ist die Strahlung des glühenden Gewölbes. Angenommen für einen Glasofen, das Ofengewölbe und das Glas strahlte nur wie blankes Platin[1]), also nach Weber-Schleiermacher 6mal schlechter als ein schwarzer Körper; dann ist der Absorptionscoëfficient $^1/_6$ oder Gewölbe und Glas reflectiren $^5/_6$ der zugestrahlten Wärme. Nun sei das Gewölbe auf 1300° erwärmt, d. h. um 100° höher als die durch das Schmelzgut auf 1200° gehaltene Glasmasse. In diesem Fall strahlt 1 qc des Gewölbes etwa 0,8 w mehr als 1 qc des Glases. Nennt man nach Helmholtz ε_1 die Strahlung des Gewölbes, ε_2 die der Glasfläche für 1 qc, so zeigt eine Betrachtung der Hin- und Herstrahlungen und Reflexionen, dass das Glas für 1 qc aufnimmt die Wärme:

$$\frac{a\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{1-(1-a)^2} \text{ also } \frac{^1/_6 \,.\, 0{,}8}{1-{}^{25}/_{36}}\ \text{w} = 0{,}43\ \text{w}$$

d. h. die ganze Glasfläche von 65 qm nimmt auf: 65 . 10 000 . 0,43 = 280 000 w. Das ist aber schon viel mehr, als zur Schmelzung des Glases verbraucht werden kann. Hätte man das Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers angenommen, so würde man sogar 3,1 Millionen w als Zustrahlung zur Glasfläche erhalten, also 7mal mehr als überhaupt die verfügbare Verbrennungsenergie beträgt, d. h. eine Ueberwärmung von 100° wäre dann überhaupt unmöglich und eine solche von 6° würde schon genügen, um die Schmelzwärme zu liefern. Die wirklichen Strahlungsvermögen von Glas und Gewölbe liegen wahrscheinlich etwa in der Mitte zwischen beiden Annahmen. Es zeigt das Beispiel, mit wie ungeheuren Beträgen von Strahlung in jenen hohen Temperaturen und bei so grossen Flächen eine verhältnissmässig kleine Ueberhitzung des Ofengewölbes in die Rechnung eingeht. So viel ist sicher, dass für einen in den Ofen gebrachten kalten Körper die Strahlung des Gewölbes viel wesentlicher in Betracht kommt, als die der Flamme. Denn aus der Strahlung der Wand schneidet die Flamme nur die Kohlensäurestrahlen heraus und sendet dafür selbst welche aus, zwar wahrscheinlich mehr, als sie absorbirt hat, aber im Ganzen muss dieser Theil doch klein sein gegen das continuirliche Energiespectrum der Wandung.

Leuchtgas.

Geschichte. Schon in den Jahren 1727 bis 1739 beobachteten Clayton und Hales das Entweichen von Gas beim Erhitzen von Steinkohlen; später (1767) zeigte der Bischof Landlaff, dass sich die brennbare Luft durch Röhren überall hinleiten lasse; Professor Pickel in Würzburg benutzte schon im J. 1786 aus Knochen erzeugtes Gas zur Beleuchtung seines im Garten des Juliushospitals befindlichen Laboratoriums. Ungefähr um die nämliche Zeit stellte Dundonald auf seinem Landsitze Culross-Abtei Versuche zur Anwendung des Steinkohlengases an. Bei Gewinnung von Steinkohlentheer als Nebenproduct der Koksbereitung hatten die Arbeiter in die Kühlvorlage, in welcher sich der Theer absetzt, eiserne Röhren eingekittet und pflegten das aus diesen Röhren entweichende Gas des Nachts anzuzünden und die Flamme des Gases zur Beleuchtung zu benutzen. 1792 beleuchtete Murdoch sein Haus und

1) Es strahlt 1 qc Platin nach Weber:

bei	800°	0,164 w
„	900°	0,279 „
„	1000°	0,465 „
„	1100°	0,771 „
„	1200°	1,27 „
„	1300°	2,09 „
„	1400°	3,42 „
„	1500°	7,00 „

Für eine schwarze Fläche dagegen — nämlich Platin mit Kupferoxydul bedeckt — ist die Strahlung ungefähr 6mal grösser.

seine Werkstätte zu Redruth in Cornwall mit aus Steinkohlen erhaltenem Gase. Lebon erleuchtete 1801 mit einem aus Holz gewonnenen Gase seine Wohnung nebst Garten. Die erste Gasbeleuchtung im Grossen wurde 1802 von Murdoch in der Maschinenfabrik von Watt und Bolton in Sohofoundry bei Birmingham und 1804 in einer Spinnerei zu Manchester ausgeführt. Anfangs wurde die neue Beleuchtungsart nur in Fabriken und ähnlichen Anlagen angewendet; im J. 1812 wurden Londons Strassen mit Gas beleuchtet. Im J. 1824 wurde in Hannover die Gasbeleuchtung eingeführt, dann folgten die anderen Städte des Festlandes. — Das auf Vorschlag Pettenkofer's in München und einigen anderen süddeutschen Städten eingeführte Leuchtgas aus Holz ist durch Steinkohlengas verdrängt. — Für kleinere Anlagen ist das Oelgas wichtig.

Leuchtgas aus Steinkohlen. Steinkohlen werden in Retorten, welche früher aus Eisen, jetzt aus Scharmotte hergestellt werden, auf Weissglut erhitzt und dadurch entgast (S. 34). Zur Feuerung werden die Entgasungsrückstände (Gaskoks) verwendet, welche früher allgemein auf gewöhnlichen Rosten verbrannt wurden. Seit etwa 20 Jahren sind diese Feuerungen verbessert, so dass der Brennstoffverbrauch auf etwa die Hälfte ermässigt ist.

Bei der Rostfeuerung, oder besser Halbgasfeuerung, von J. Hasse und M. Vacherot werden die Brennstoffe durch die mit luftdicht schliessender Thür *C* (Fig. 75 bis 77) versehene Oeffnung *B* auf den Rost *A* gebracht. Schlacke und Asche werden durch die ebenfalls luftdicht schliessende Thür *E* entfernt. Sind beide Thüren geschlossen, so tritt die Verbrennungsluft, durch Schieber *F* geregelt, rechts und links bei *G* in den Ofen ein, durchstreicht die Kanäle *H* in der Richtung der Pfeile und gelangt durch die Schlitze *J* von rechts und links unter den Rost. Wo es die Verhältnisse gestatten, kann die Luft auch unter den Rauchkanälen *M* und *N* eingeführt und

Fig. 75.

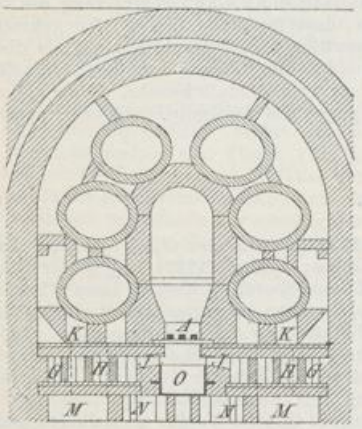
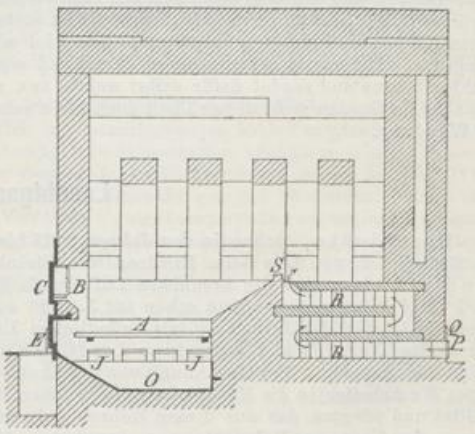


Fig. 76.



von da nach den Kanälen *H* geleitet werden. Die Verbrennungsgase gehen, nachdem sie den Ofen gleichmässig durchstrichen haben, in dem Rauchkanale *K* von vorn nach hinten, in *L* nach unten, in *M* von hinten nach vorn und in *N* von vorn nach hinten zum Schornsteinkanale. Auf diesem Wege geben die abgehenden Rauchgase einen grossen Theil ihrer Wärme sowohl an die durch die Luftkanäle *H* strömende Verbrennungsluft, als zur Verdampfung des Wassers in den unter dem Roste befindlichen Kasten *O* ab, welcher mit Wasser gefüllt ist. Da der Brennstoff in einer hohen Schicht auf den Rost gebracht und auch in solcher erhalten wird, so tritt eine vollständige Verbrennung nicht ein; es soll sich vielmehr ein nennenswerther Procentsatz Kohlenoxyd bilden, zu dessen Verbrennung eine weitere Zuführung von Luft nöthig ist. Diese sogen. secundäre

Verbrennungsluft tritt auf der Rückseite des Ofens bei P ein, woselbst die Zuströmung dieser Luft durch den Schieber Q zu regeln ist; dieselbe durchströmt in der Richtung der Pfeile die Luftkanäle R und gelangt durch den Schlitz S zu dem vom Verbrennungsherde kommenden Gase. Die Erwärmung der Kanäle R erfolgt durch die Ausstrahlung des sie umgebenden Mauerwerkes. Die Kanäle H können auch mit den Kanälen R derart verbunden werden, dass die Luft erst die Kanäle H durchstreichen muss, ehe sie in die Kanäle R gelangt.

Bei dem mit Gasfeuerung versehenen Retortenofen von Stedman gehen, wie die Fig. 78 und 79 andeuten, die Verbrennungsgase von A bis E, bez. von a bis e, nach unten zum Schornstein. Die Verbrennungsgasluft tritt beiderseits

Fig. 77.

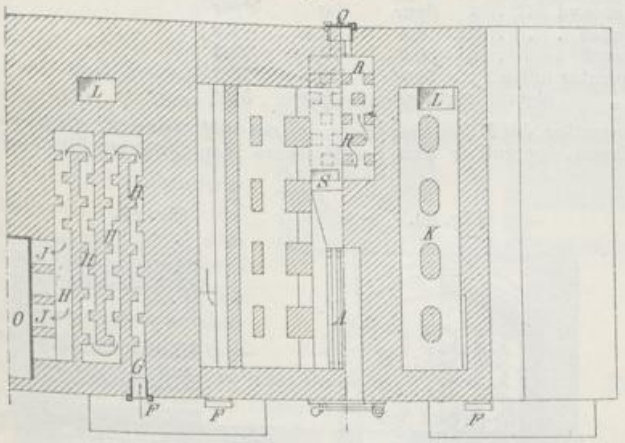
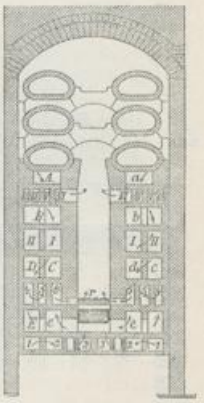


Fig. 78.



bei J ein, durchzieht die Kanäle 1 bis 6 und tritt bei r in die Koksschicht. Die Verbrennungsluft tritt bei I ein, geht durch Kanäle II bis V und trifft bei VI auf die Generatorgase. (Vgl. J. 1880, 878; 1882, 1106.)

Bewährt haben sich ferner die Oefen von Liegel (J. 1882, 1104; 1883, 1263) und Klönne (J. 1883, 1263; 1884, 1287), welche den Generator ebenfalls in den Ofen einbauen.

Die Oefen von Hasse und Didier (J. 1886, 1127) haben viel Aehnlichkeit mit den Münchener Oefen (S. 74). Die bei P (Fig. 80 und 81 S. 80) eintretende Vergasungsluft wird in Kanälen des Mauerwerkes des ausserhalb des Ofens liegenden Generators vorgewärmt. Die bei S eintretende Verbrennungsluft steigt in den Kanälen o auf, während die Verbrennungsgase aus dem Ofen durch die Kanäle CO_2 nach unten gehen, dabei auch die zur Entwicklung von Wasserdampf im Gefässe D erforderliche Wärme geben. Der Dampf tritt unter den Rost des Generators.

Die Generatorgase aus zwei Oefen nach Hasse und Didier (I, II) und einem Münchener Ofen (III) hatten nach Versuchen des Verf. (J. 1885, 1266) im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kohlensäure . . .	6,05	6,30	8,61
Kohlenoxyd . . .	25,82	27,54	22,40
Methan	0,65	0,50	0,90
Wasserstoff . . .	9,42	11,04	14,22
Stickstoff	58,06	54,62	53,87
	100,00	100,00	100,00

1 k Koks mit 93 Proc. Kohlenstoff gibt demnach cbm:

	I	II	III
Kohlenoxyd . . .	1,37	1,38	1,21
Methan	0,03	0,03	0,05
Wasserstoff . . .	0,50	0,55	0,77
Kohlensäure . . .	0,32	0,32	0,46
Stickstoff	3,08	2,74	2,91
	5,30	5,02	5,40

Der Brennwerth dieser Generatorgase ist somit nicht erheblich verschieden, wenngleich im Münchener Ofen (S. 74) mehr Wasser zersetzt wird. Die Untersuchung der Verbrennungsgase ergab im Durchschnitte:

	I	II	III
Kohlensäure . . .	17,5	17,9	18,0
Kohlenoxyd . . .	Spur	0	Spur
Sauerstoff	2,5	2,4	1,9
Stickstoff	80,0	79,7	80,1
Temperatur unten .	590°	610°	398°
„ oben .	710°	725°	520°

Dass die Gase die Regeneration des Münchener Ofens nur mit 400° verlassen, erklärt sich aus der Art des Wassergefässes, gegenüber dem geschlossenen Verdunstungsgefässe beim

Fig. 79.

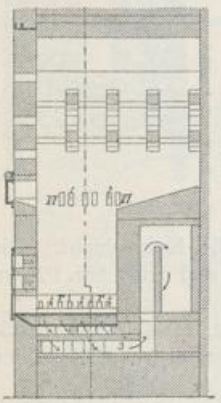


Fig. 80.

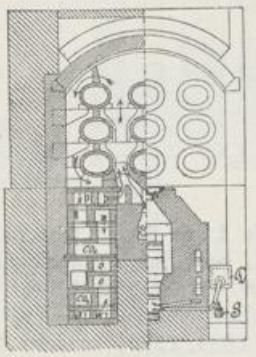
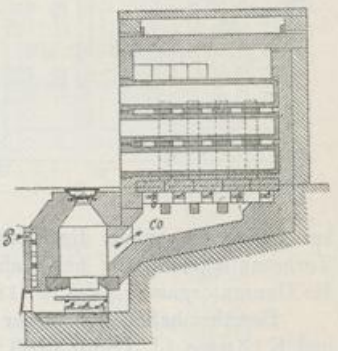


Fig. 81.



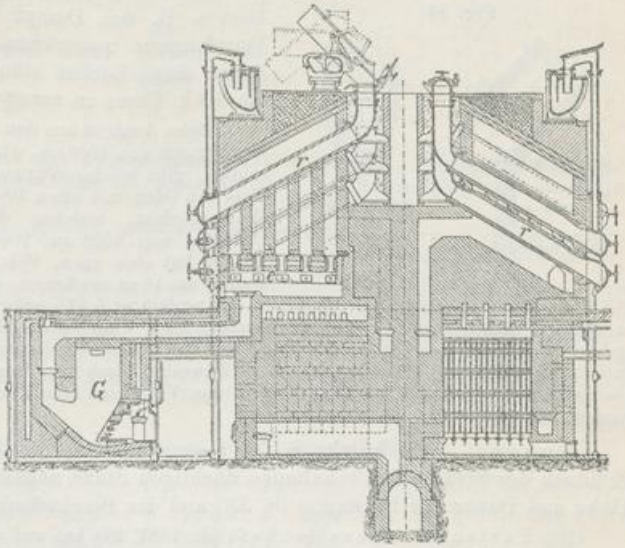
Hasse-Didier'schen Generator. In allen Fällen nehmen die Gase von dem Ende der Regeneration unter dem Ofen bis da, wo der Schornstein oben auf dem Ofen herausragt, erhebliche Wärmemengen auf, so dass es vortheilhafter sein würde, die Abzugskanäle seitlich ausserhalb des Ofens zu legen.

Während die gewöhnlichen Rostfeuerungen auf je 100 k Kohlen 20 bis 30 k Koks erfordern, genügen für die Generatorgasfeuerungen 10 bis 12 k Koks.

Der Leuchtgasofen mit schiefliegenden Retorten von A. Coze ist auf der Gasanstalt in Rheims in folgender Ausführung im Betriebe. In jedem Ofen liegen 9 Retorten *r* (Fig. 82 u. 83) unter einem Winkel von 30°, so dass die aus Kippwagen von oben eingeschütteten Kohlen gleichmässig herunterrutschen, ohne den untern Theil der Retorten ganz zu füllen. Nach der Entgasung wird der Koks leicht aus der unteren Oeffnung entfernt. Das in Generatoren *G* erzeugte Generatorgas tritt mit der in Wärmesparern (Regeneratoren) *R* erhitzten Verbrennungsluft aus 15 Brenneröffnungen *e*, welche in 15 Reihen stehen, in den Ofen, die Verbrennungsgase umspielen die auf lothrechten Stützen ruhenden Retorten und entweichen nach unten durch die

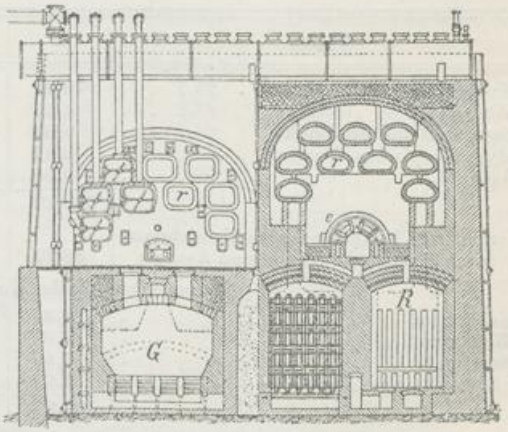
Wärmesparer zum Schornstein. — Ein Doppelofen mit 18 Retorten liefert in 24 Stunden aus 18 t Kohlen (für Retorte und Ladung 166 k) 5400 cbm Leuchtgas. Zur Unterfeuerung sind für 100 k Kohle 13,3 k Koks erforderlich, zur Bedienung eines Doppelofens genügen 4 statt sonst 6 Arbeiter. (J. 1885, 1263; 1890, 107; 1893, 74.)

Fig. 82.



Auch in Deutschland haben sich diese Oefen mit schief liegenden Retorten überall bewährt (J. 1895, 46). Vor Allem ermöglichen es die Coze-Oefen, das Retortenhaus sehr viel einfacher und billiger herzustellen als bisher. Das Retortenhaus beschränkt sich auf eine leichte Eisen- und Blech- oder Eisen- und Cementconstruction, die sich auf die Kohlenbehälter stützt und sich so eng wie möglich an die Oefen anschliesst. Die beiden Ofenreihen mit der höheren Seite einander zugekehrt, und an den beiden Schmalseiten durch eine leichte Blech- oder Monierwand mit einander verbunden, bilden gewissermaassen einen offenen Hofraum und gewähren so dem Heizer auf der oberen Galerie die frische Luft, die er so dringend nöthig hat, ohne ihn dem Zuge auszusetzen. Die Leute an der unteren Seite der Retorte haben keine schwere Arbeit zu verrichten. Sie arbeiten daher besser und angenehmer im Freien, als unter Dach [1]).

Fig. 83.

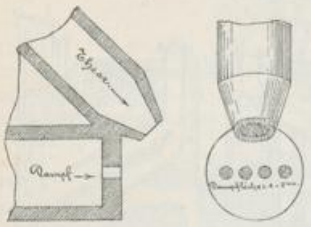


Theervergasung. Bäcker empfiehlt, Theer mit Koksabfall gemischt in die Retorten zu bringen (J. 1888, 86; 1889, 52; 1895, 50). Dinsmore führt das ebengebildete Gas durch eine glühende Retorte, um den beigemischten Theer zu vergasen. Die Ansichten über die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens sind sehr verschieden [2]).

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1899).
2) Vgl. J. 1888, 82; 1889, 53; 1890, 109.

Theerfeuerung. Bei niedrigen Theerpreisen [1]) ist es für manche Gasanstalten vortheilhaft, den Theer zu verbrennen. Der Theer hat einen Brennwerth von 8500 bis 9000 w und wird durch Pressluft oder Dampf fein zerstäubt in die Feuerung eingeblasen. Der Körting'sche Zerstäuber (Fig. 84) lässt z. B. den Dampf aus 4 Löchern von 1 mm Durchmesser ausströmen. Bei 3 Atm. Spannung lassen diese Löcher stündlich 5,4 k Dampf durch, um 30 k Theer zu zerstäuben.

Fig. 84.



Beim Austritt aus den Löchern nimmt der Dampf die Temperatur von 100° an, wird nun auf die Ofentemperatur erhitzt, gibt wieder Wärme an die Retorten ab und verlässt den Ofen mit etwa 1000°. Er verursacht also einen Wärmeverlust, welcher der Temperaturerhöhung des Dampfes von 100° auf 1000°, also von 900° entspricht. Dampf hat eine spec. Wärme von 0,475, d. h. um 1 k Dampf um 1° zu erwärmen, sind 0,475 w erforderlich. Um 5,4 k um 900° zu erwärmen, sind also $5,4 \times 900 \times 0,475$ erforderlich = 2308,5 w. Erzeugt werden in dieser Zeit von den verbrannten 30 k Theer etwa 260 000 w. Durch den Dampf gehen davon also noch nicht 0,9 Proc. verloren. Auf der Gasanstalt in Hannover wurden so mit 13,5 k Theer 100 k Kohle entgast. — Zuweilen lässt man den Theer auch in den Generator einfliessen. Augenblicklich (1898) wird das Verfahren der Theerpreise wegen wohl nirgend angewandt.

Rohgas. Wie bereits S. 32 angegeben, ist die Zusammensetzung der beim Erhitzen der Steinkohlen erhaltenen flüchtigen Stoffe ungemein wechselnd, je nach der Höhe und Dauer der Erhitzung (S. 33) und der Beschaffenheit [2]) der Kohlen.

Die Pariser Gasgesellschaft (J. 1887, 98) hat auf dem Gaswerke zu La Villette mit 59 verschiedenen Gaskohlen Destillationsversuche ausgeführt, über welche Deville (J. 1889, 30) berichtet. Sämmtliche Kohlensorten wurden in 5 Klassen getheilt von folgender Elementarzusammensetzung:

Typen	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	78,47	78,48	76,85	72,93	67,86
Wasserstoff	4,49	4,85	4,83	4,84	4,69
Sauerstoff und Stickstoff	5,83	6,91	7,80	9,71	10,55
Hygroskopisches Wasser	2,17	2,70	3,31	4,34	6,17
Asche	9,04	7,06	7,21	8,18	10,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Gehalt der Rohkohle an Kohlensubstanz (nach Abzug von Wasser und Asche):	88,79	90,24	89,48	87,48	83,10
Zusammensetzung der Kohlensubstanz:					
Kohlenstoff	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
Wasserstoff	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
Sauerstoff	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
Stickstoff (angenommen)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Verkokungsprobe der Rohkohle:					
Flüchtige Bestandtheile	26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Koks	73,18	68,41	66,20	62,66	60,73

1) 100 k Theer kosteten im J. 1883 5,5 bis 6 Mark, dann etwa 2 Mark (vgl. J. 1886, 1131; 1887, 205).

2) Krämer (J. 1887, 113) glaubt, die Steinkohlen seien Anhydride hochcondensirter Glycole und Glycolsäuren und deren Oxy- und Amidoabkömmlinge.

Berechnet man das Wasser, welches dem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz entspricht, so zerfallen die obigen flüchtigen Bestandtheile auf asche- und wasserfreie Substanz bezogen in:

	I	II	III	IV	V
Berechnetes Wasser	6,25	7,49	8,67	11,36	13,16
Flüchtige Kohlenstoffverbindungen . .	23,23	26,39	27,75	29,30	30,83
	29,48	33,88	36,42	40,66	43,99
Der Schwefelgehalt ergab sich zu . . .	0,77	1,06	1,18	1,02	1,04

Mit dem Sauerstoff nimmt das hygroskopische Wasser und die Menge der flüchtigen Bestandtheile zu. Im Folgenden sind die Resultate der Destillation obiger Kohlentypen zusammengestellt.

	I	II	III	IV	V
	cbm	cbm	cbm	cbm	cbm
Gas aus 100 k Kohle . . .	30,13	31,01	30,64	29,72	27,44
„ „ 100 „ flüchtigen Bestandtheilen der Kohlensubstanz	33,13	33,37	33,07	32,59	30,75
Gasproduction in den einzelnen Destillationsperioden:					
Proc. des gesammten producirten Gases:					
in der 1. Stunde	24,9	25,0	24,7	24,1	23,4
„ „ 2. „	29,9	28,4	29,2	29,6	26,9
„ „ 3. „	28,8	28,6	29,8	29,4	29,0
„ „ 4. „	16,4	18,0	16,3	16,9	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Temperatur des Ofens [1]) . . .	1326,7°	1328,3°	1312,3°	1282,3°	1222,6°
Zusammensetzung und Leuchtkraft des Gases:					
Kohlensäure	1,47	1,58	1,72	2,79	3,13
Kohlenoxyd	6,68	7,19	8,21	9,86	11,93
Wasserstoff	54,21	52,79	50,10	45,45	42,26
Sumpfgas und Stickstoff . . .	34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
Aromatische Kohlenwasserstoffe	0,79 } 3,27	0,99 } 4,01	0,96 } 4,94	1,04 } 5,48	0,88 } 5,54
Schwere Kohlenwasserstoffe [2]) .	2,48	3,02	3,98	4,44	4,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aromatische Kohlenwasserstoffe in g für 1 cbm Gas	29,67	37,02	35,96	38,94	33,02
Spec. Gewicht des Gases . .	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
Gasverbrauch für 1 Carcel Liter	132,1	111,7	103,8	102,1	101,8
Lichtmenge (Carcel) aus 100 k Kohle	227	278	295	291	269

Bei der Gasentwicklung in den einzelnen Destillationsperioden zeigt sich bei den verschiedenen Typen kein grosser Unterschied. Dagegen spricht sich in der Zusammensetzung des Gases der Einfluss des Sauerstoffes deutlich aus, da bei wachsendem Sauerstoff eine Zunahme von Kohlensäure und Kohlenoxyd, eine Abnahme von Wasserstoff und eine Zunahme von

1) Mit Calorimeter bestimmt. Die Grade entsprechen nicht absolut denen des Luftthermometers, sondern dienen nur zum gegenseitigen Vergleich.

2) Unter „schwere Kohlenwasserstoffe“ sind stets die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe verstanden.

Sumpfgas stattfindet. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe hingegen bleiben auffallend gleich, während die schweren Kohlenwasserstoffe zunehmen. Die Leuchtkraft nimmt mit dem Sauerstoff zu, jedoch durchaus nicht proportional dem Gehalt des Gases an Kohlenwasserstoffen, ein Umstand, der wahrscheinlich der gleichzeitigen Zunahme an Kohlensäure zuzuschreiben ist. Der Verlust an Leuchtkraft durch Kohlensäure ergab sich aus einer Reihe von Versuchen genau proportional dem Gehalt des Gases an Kohlensäure und zwar zu 2,73 Proc. für 1 Proc. Kohlensäure im Gas. Für den Stickstoff ergab sich ein Verlust an Leuchtkraft von 1,8 Proc. für 1 Proc. Stickstoff im Gas. Die Lichtmenge, welche von 100 k Kohlen geliefert wird, d. h. der Quotient aus der Gasausbeute und der zur Erzeugung von 1 Carcel nöthigen Gasmenge ist am besten bei III und IV; diese Kohlen sind auch sonst die besten Gaskohlen.

Nebenproducte.

	I	II	III	IV	V
Koks aus 100 k Kohle . . . . . hl	1,970	1,966	1,778	1,696	1,627
Gewicht von 1 hl Koks . . . . . k	36,3	34,4	36,5	35,9	35,7
Koks aus 100 k Kohle . . . . . k	71,5	67,6	64,9	60,9	57,8
Koksstaub für 100 k Koks	11,09	9,71	12,64	15,94	20,0
Condensationsproducte:					
Theer aus 100 k Kohle . . . . . k	3,902	4,652	5,079	5,478	5,592
Gaswasser aus 100 k Kohle . . . . k	4,584	5,567	6,805	8,616	9,861
	8,486	10,219	11,884	14,094	15,453

Die Koksausbeute nimmt mit der Sauerstoffzunahme ab, die Condensationsproducte nehmen dagegen zu. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Schwefelgehalt der Kohle und der Aschengehalt der Kohle. — Die Kohlen vom Typus III sind die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas und guten Koks. Die Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen ein schlechtes Gas. Typus IV und V gibt ein Gas von oft sehr grosser Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks.

Um den Einfluss der Destillationstemperatur zu prüfen, wurden Versuche in einer kleinen Laboratoriumsretorte aus Scharmotte angestellt, die in einem Perrotofen erhitzt wurde. Es wurden 500 bis 600 g Kohlen destillirt. Die Mittel aus den Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung	Destillation bei dunkel Rothglut	Destillation bei hell Rothglut
Gesammte destillirte Kohlenmenge . . . . . k	22,200	20,300
Gewicht einer Ladung . . . . . g	600	500
Mittlere Dauer einer Destillation . . . . . Min.	34	21
100 k Kohlen geben Gas . . . . . cbm	19,71	28,79
100 „ „ „ Theer . . . . . k	8,78	4,94
Vol.-Proc. Kohlensäure im Gas	4,3	3,00
Schwere Kohlenwasserstoffe (ausser Benzol)	6,73	5,31
Aromatische Kohlenwasserstoffe bei — 22° condensirt . . . g	10,725	15,593
Constante . . . . . g	23,500	23,500
Summe g	34,225	39,093
Aromatische Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle . . . . . g	0,674	1,125
Schwere Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle l	1326	1439

Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gas wächst also mit der Destillationstemperatur. Dagegen wechseln die Benzolmengen im Theer derart, dass sie mit denen im Gas trotzdem das Gleichgewicht wieder herstellen können. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe vertheilen sich wie folgt:

Für 100 k Steinkohle	Bei niederer Temperatur k	Bei hoher Temperatur k
Im Gas	0,674	1,125
Im Theer	0,175	etwa 0,050
	0,849	1,175

Die Temperaturerhöhung bewirkte sonach eine Zunahme von 0,326 k. — Es wurde gezeigt, dass die ersten Kohlentypen I und II viel reicher an Benzol sind, als IV und V. Ebenso ist das Gas, welches bei hoher Temperatur erzeugt wird, viel reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen, und diese wiederum viel reicher an reinem Benzol, als das bei niederer Temperatur erzeugte Gas, wie folgende Tabelle zeigt.

Bezeichnung	Kohlenwasserstoffe bei dunkel Rothglut Proc.	Kohlenwasserstoffe bei hell Rothglut Proc.
Siedepunkt zwischen 80 und 90°	39,76	57,6
„ „ 90 „ 105°	28,10	20,9
„ „ 105 „ 140°	27,10	16,8
„ über 140°	5,04	1,7

Dieser Unterschied spricht sich auch in der Leuchtkraft aus, indem die Lichtgebung von 1 g der aromatischen Kohlenwasserstoffe in den bei hoher Temperatur erzeugten Gasen viel grösser ist, als in denen, welche bei niederer Temperatur entstehen.

Der Verlauf der Entwickelung der aromatischen Kohlenwasserstoffe während der einzelnen Destillationsperioden wurde sowohl im Gas nach den Condensationsapparaten, als direct an der Retorte geprüft. Folgende Schaulinien (Fig. 85) zeigen diesen Verlauf:

Die ausgezogene Curve stellt den Verlauf der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gramm für 1 cbm Gas, die punktirte Curve den der schweren Kohlenwasserstoffe in Volumprocenten dar. Man kann den Verlauf der Curven erklären, wenn man mit Berthelot annimmt, dass mit steigender Temperatur in der Retorte die schweren Kohlenwasserstoffe auf einander einwirken und das Benzol bilden. Das Benzol erreicht auf diese Weise nach 30 bis 45 Minuten seinen Höchstwerth, welcher sich bis zur Mitte der Destillation ziemlich erhält. Versuche mit höheren Temperaturen ergaben, dass, wenn man bereits gereinigtes Gas vom Beginn der Destillation, am Fabrikationsgasmesser entnommen, erhitzt, eine nur sehr geringe Veränderung zu bemerken ist. Bei einer Ueberhitzung des Gases, wie es aus der Retorte kommt, zeigt es sich, dass im Allgemeinen das Benzol widerstandsfähiger gegen Zersetzung ist, wie die anderen Kohlenwasserstoffe.

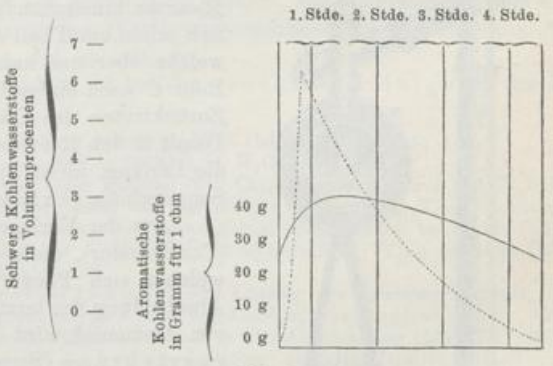


Fig. 85.

Die schottischen Cannelkohlen, die Boghead-Cannelkohlen Schottlands, sowie die Australian-Kerosene-Shale oder Boghead-Cannelkohlen, welche als Brennstoff unbrauchbare Rückstände liefern, werden in der Leuchtgasfabrikation fast ausschliesslich als Aufbesserungsstoffe für das aus den gewöhnlichen Steinkohlen erzeugte

Gas verwendet. Die Mengen dieser Zusätze schwanken von 5 bis 50 Proc. des Kohlengewichtes. Nach Versuchen von Schiele (J. 1887, 99) ergaben sich folgende Ausbeuten:

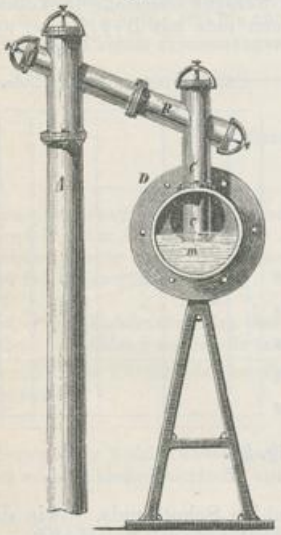
	Gas aus 100 k Kohlen cbm	Leuchtkraft von 150 *l* des Gases	Koks aus 100 k Kohlen
Gaskohlen			
Saargebiet	26,0 bis 30,6	15,0 bis 22,5	63 bis 66
Westfalen	23,6 „ 31,6	14,5 „ 21,9	60 „ 80
Zwickauer	24,8 „ 25,6	14,3 „ 15,8	64 „ 70
Böhmen	25,0 „ 27,8	12,8 „ 21,1	58 „ 69
Plattenkohlen			
Böhmen	27,4 „ 36,4	22,8 „ 46,2	51 „ 60
Deutsche	28,3 „ 31,7	18,1 „ 24,5	65 „ 70
Cannelkohle			
Schottische	30,4 „ 35,2	18,1 „ 43,4	30 „ 65
Bogheadschiefer			
Schottisch	29,2 „ 38,8	26,3 „ 62,6	23 „ 62
Australier	39,5 „ 41,5	48,0 „ 53,6	30 „ 36

Besonders in England geschieht die Aufbesserung durch schottisches Schieferöl bez. Oelgas (J. 1893, 85), in Deutschland oft mit Benzol (S. 92).

Von dem Stickstoff der Kohle werden nach Schilling (J. 1887, 105) 11 bis 17 Proc. als Ammoniak entwickelt, 57 bis 70 Proc. Stickstoff bleiben im Koks, der Rest unbestimmt (vgl. S. 30).

Reinigung des Gases. Das in den Retorten entwickelte rohe Leuchtgas steigt durch ein weites eisernes Rohr *A* (Fig. 86) nach oben und tritt durch das Knierohr *B C* in die Vorlage *D* (sogen. Hydraulik), welche meist über die ganze Ofenreihe läuft, so dass die Steigrohre sämmtlicher Retorten hineinmünden (vgl. Fig. 83). Hier verdichtet sich schon ein Theil des Theeres und Ammoniakwassers, welche aber nur insoweit abgeführt werden, dass das Rohr *C* noch einige Centimeter tief eintaucht, um das Zurücktreten des Gases in die Retorte zu verhüten. Damit in den Retorten kein Ueberdruck entsteht, ist in die Leitung, meist hinter den Waschvorrichtungen, ein Saugegebläse (Exhaustor) eingeschaltet.

Fig. 86.

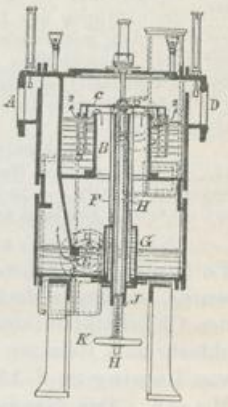


Aus der Vorlage gelangt das Gas in den Kühler (Condensator), meist eine Reihe senkrechter Röhren, in welchen sich Theer und Gaswasser abscheiden. Zur Abscheidung des letzten Theeres und des grössten Theiles von Ammoniak wird das Gas dann durch eine Waschvorrichtung (Scrubber) geführt. Früher verwandte man dazu allgemein 3 bis 4 m hohe Cylinder, deren Koksfüllung mit Wasser überrieselt wurde.

Der Gaswascher der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft besteht aus einer Vorwaschkammer, in welcher das Gas durch eine absperrende Schicht von Ammoniakwasser hindurchgeht und hierbei von den gröbsten Theertheilen befreit

wird, und einer Stosskammer, in welcher das Gas durch kleine Oeffnungen hindurchgetrieben wird und bei dem Anprall an vor den Oeffnungen stehenden Wänden den feinen Theer bis auf Spuren ausscheidet. — Indem das Gas bei *A* (Fig. 87) in den Apparat eintritt, durchstreicht es die Flüssigkeit in der Richtung des Pfeiles *1* und gelangt in das Mittelrohr *B* unter die Glocke *C*. Durch die in den Wänden derselben vorgesehenen Oeffnungen geht das Gas in der Richtung der Pfeile 2 hindurch und entweicht durch das Ausgangsrohr *D*. — Um den Durchgang des Gases durch die Flüssigkeit bei Pfeil *1* auf eine möglichst grosse Oberfläche zu vertheilen, hat die Waschplatte *E* eine Zahl feiner den Gasstrom zertheilenden Oeffnungen. — Die Prallglocke *C* besteht aus zwei concentrischen Ringpaaren. Die inneren Ringe werden aus einzeln trogförmigen getrennten Streifen hergestellt, welche zwischen sich längliche durchgehende Schlitzöffnungen *a* lassen (Fig. 88) und in sich selbst Rinnen bilden, an welchen die Condensationsproducte ablaufen können. Die Glocke *C* trägt im Innern ein Rohr *F*, welches unten in einen Wasserabschluss *G* taucht, so dass die durchgehende, mit der Glocke *C* fest verbundene Führungsstange *H* durch ein vom Gas abgeschlossenes Rohr *J* hindurchgeführt werden kann. Zwischen Rohr *J* und Stange *H* ist eine lange Feder angeordnet, welche mittels des Handrades *K* derart eingestellt werden kann, dass bei einer bestimmten Durchgangsmenge des Gases ein bestimmter Querschnitt der Durchgangsöffnungen hergestellt ist, wodurch der Druckunterschied unter und über der Glocke genau zu regeln ist (J. 1890, 116).

Fig. 87.



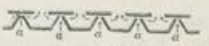


Fig. 88.

Oft lässt man auch das Gas durch Siebböden gehen, welche in Wasser tauchen oder über welche Wasser fliesst. Für die völlige Abscheidung des Theeres ist es wünschenswerth, dass das Gas gezwungen wird wiederholt gegen kühle Flaschen zu stossen [1]).

Schliesslich wird das Gas in die Reiniger geführt, um Kohlensäure, soweit diese nicht an Ammoniak gebunden in den Waschern zurückblieb, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Cyanammon u. dgl. zu entfernen.

Der Reiniger mit Kalkmilch ist von der trocknen Reinigung durch feuchtes Calciumhydrat verdrängt.

Nach Veley bildet sich bei der Kalkreinigung zunächst Calciumsulfhydrat:

$$Ca(OH)_2 + H_2S = Ca(SH)_2 + H_2O$$

Dieses setzt sich mit Wasser um unter Bildung von Calciumoxysulfhydrat CaOH . SH, welches sich als schwer löslich abscheidet; dann löst das Wasser einen neuen Theil Calciumhydrat u. s. f. — Trocknes Calciumhydrat absorbirt Schwefelwasserstoff schnell bei 80 bis 100°, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht Calciummonosulfid. Völlig trocknes Calciumsulfid absorbirt keinen Schwefelkohlenstoff.

Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf in eine Lösung von Calciumsulfhydrat, so entweicht anfänglich Schwefelwasserstoff, und es schlägt sich Calciumoxysulfhydrat nieder. Alsdann beginnt die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffes, und es tritt Abscheidung gelber Krystalle eines basischen Calciumthiocarbonates von der Zusammensetzung: $2Ca(OH)_2 . CaCS_3 . 10H_2O$ ein. Weder trockenes Calciumsulfid, noch auch Calciumsulfhydrat sind somit für die Aufnahme von Schwefelkohlenstoff geeignet, das geeignetste ist das Calciumsulfhydrat, CaOH . SH:

$$2CaOHSH + CS_2 = Ca(OH)_2 . CaCS_3 + H_2S$$

$$3CaOHSH + CS_2 + H_2O = 2Ca(OH)_2 . CaCS_2 + 2H_2S$$

1) J. 1881, 1021; 1883, 1268; 1884, 1294; 1885, 1271; 1887, 120; 1893, 75.

Es erklärt sich daraus die Unwirksamkeit eines verdorbenen Kalkreinigers, indem das wirksame Calciumoxysulfhydrat durch den überschüssig entweichenden Schwefelwasserstoff in unwirksames Calciumsulfhydrat übergeführt wird. Bekanntlich kann die Wiederbelebung entweder durch mechanisches Auflockern der Reinigungsmasse oder Einblasen von Luft in die Reinigungsapparate geschehen. (J. 1886, 1138.)

Nach Valon (J. 1889, 93) wird das Gas mit Sauerstoff gemischt durch Kalk oder ätzende Alkalien geleitet; bei einem Schwefelgehalt von 6 bis 7 g in 2 bis 3 cbm Leuchtgas genügt 0,1 Vol.-Proc. Das Calciumhydrat nimmt aus dem Leuchtgas Schwefelwasserstoff auf und wandelt sich in Calciumsulfid um, welches nun seinerseits auf die übrigen geschwefelten Verunreinigungen des Leuchtgases wirkt. Das gebildete Calciumsulfid, sowie die ausserdem entstehenden geschwefelten Calciumverbindungen werden von dem in das Leuchtgas eingeführten Sauerstoffgas oxydirt und zum grössten Theil durch Rückverwandlung in Calciumhydrat regenerirt, wobei sich der Schwefel hauptsächlich als freier Schwefel ausscheidet. Das gebildete Calciumhydrat bindet gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure und bildet damit Calciumcarbonat.

Der Gaskalk enthält neben unverändertem Calciumhydrat und etwas Cyankalium Calciumsulfhydrat in solcher Menge, dass der Gaskalk auch in der Gerberei zum Enthaaren der Felle angewendet wird. — In Deutschland wird die Kalkreinigung nur noch selten angewendet, allgemein noch in England und Amerika.

Eisenoxydreinigung. Obgleich schon im J. 1835 Eisenvitriol zur Entfernung des Schwefelammons aus dem Leuchtgase vorgeschlagen und angewendet wurde, so wurden doch erst von Mallet (1840) die Metallsalze und besonders das in den Chlorkalkfabriken in grosser Menge sich bildende Manganchlorür, ferner das Eisenchlorür zum Reinigen des Gases in die Gastechnik eingeführt. Weit wichtiger ist die von Laming im J. 1847 in die Gasbeleuchtungstechnik eingeführte sog. Laming'sche Masse. Das Gemisch besteht aus Ferrosulfat mit Kalk, welches, um die Masse lockerer zu machen, mit Sägespänen versetzt wird. Das Ferrosulfat zerlegt sich mit dem Kalk zu Eisenoxydul und Calciumsulfat; die zuerst schwarzgrüne Farbe der Mischung geht durch Umschaufeln und Oxydation an der Luft in Roth über und man hat dann ein Gemisch von Eisenhydrat und Gyps. Die Anwendung der Masse erfolgt in trocknen Reinigern. Da in der gebrauchten Reinigungsmasse wesentlich das minderwerthige Rhodan vorhanden ist, so wird jetzt fast allgemein statt obiger Mischung nur Eisen- oder Manganoxyd oder Raseneisenstein (fein gemahlen, oft mit dem gleichen Volumen Sägemehl gemischt) zur Reinigung des Gases angewendet.

Nach R. Wagner soll das Eisenoxyd der Laming'schen Masse zunächst durch den Schwefelwasserstoff in Eisensesquisulfuret (Fe_2S_3) verwandelt werden und diese Verbindung dann an der Luft unter Ausscheidung ihres ganzen Schwefelgehaltes in Eisenoxyd übergehen. Der Vorgang wäre demnach durch folgende beiden Gleichungen ausdrückbar:

$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O \text{ und } Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3S.$$

Gasreinigungsmasse, deren wirksamer Bestandtheil bei der Verwendung in Schwefeleisen übergegangen ist, muss bei der Wiederbelebung genügend feucht gehalten werden, damit sich Eisenhydrat bilden kann. — Bei der Regeneration muss darauf geachtet werden, dass die Masse sich nicht zu stark erhitzt. Es ist keineswegs nothwendig, zur Einleitung der Regeneration die Masse erst zu hohen Haufen zu schichten; die Erwärmung tritt etwas langsamer, aber ungefährlicher auch ein, wenn man die Masse sofort ausbreitet, und zwar sollte die Schicht nicht höher als 20 bis 30 cm sein. Um die Einwirkung der Luft noch zu erleichtern, empfiehlt es sich, durch die Masse Furchen hindurchzuziehen. Sobald sich die Masse zu stark erhitzt, wird das Eisenoxyd entwässert und dadurch unwirksam; es werden ferner die werthvollen Cyanverbindungen zum Theil zerstört, indem sich schwefelsaures Ammoniak daraus bildet. (Aus dem mehr oder minder hohen Gehalte der ausgebrauchten Masse an diesem Salze kann man schon schliessen, inwieweit bei der Regeneration vorsichtig genug verfahren worden ist.) Dem muss also durch Ausbreiten, Umschaufeln und Besprengen mit Wasser vorgebeugt werden. — Der Schwefelwasserstoff bildet mit dem Eisenhydrat des verwendeten Raseneisens Eisensulfhydrat und dieses zerlegt sich unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in Schwefel und Eisenoxydhydrat. Diese Regeneration der Reinigungsmasse vermag sich mehrmals zu wiederholen, so dass sich der Schwefelgehalt innerhalb gewisser Grenzen anreichern lässt. Der werthvollste Bestandtheil der gebrauchten Reinigungsmasse ist das Cyan, nach dessen Gehalt dieselbe bewerthet wird (s. Cyan und Ammon).

Die Masse zum Entschwefeln des Leuchtgases von Lux aus etwa 65 Th. Eisenoxydhydrat, 5 Th. kohlensaurem Natron und 30 Th. Thon, Sand u. dgl. hat sich bewährt (J. 1882, 1110). Nach Auerbach (J. 1897) sind die sogen. alkalisirten Reinigungsmassen meistens Rückstände aus der Verarbeitung von Bauxit und enthalten das bei der Gewinnung der Thonerde zurückbleibende Eisenoxydhydrat nebst überschüssiger Soda. Das Eisenoxyd befindet sich in diesen Massen zwar in sehr feiner Vertheilung, aber die dadurch etwas erhöhte Wirksamkeit gleicht den geringeren Gehalt nicht aus; ferner haben die vorhandenen Alkalien, von denen man ursprünglich besonders gute Einwirkung erwartete, den sehr schädlichen Einfluss, das Cyan in Rhodanverbindungen statt in Blau überzuführen, und endlich sind die Massen zu dicht, um ohne Auflockerungsmittel verwendet werden zu können. Alle Auflockerungsmittel aber, die man einer Reinigungsmasse zusetzen muss, bringen ausser der lästigen Arbeit des Mischens noch Nachtheile mit sich. Einmal erniedrigen sie den Gehalt der frischen Masse an wirksamen Bestandtheilen, ferner aber auch den der ausgebrauchten Masse an werthvollen Bestandtheilen, denn natürlich kann eine Masse, die unter andern Umständen bis zu 12 Proc. Blau sich anreichern liesse, nur bis zu 6 Proc. gelangen, wenn sie zur Hälfte mit Sägespänen gemischt ist. Dazu kommt noch, dass z. B. Holztheile immer sehr viel Feuchtigkeit aufsaugen und dadurch die Masse weiter entwerthen. Am besten sind die Raseneisenerze. Nach Kunath wird durch neue Masse der Schwefelwasserstoff noch völlig zurückgehalten, bei einer Geschwindigkeit von 16 mm in der Secunde. Für gebrauchte, regenerirte Masse ergibt sich ein Grenzwerth von 5 mm Geschwindigkeit. Für je 100 cbm Leuchtgas täglich müssen somit die Reinigungskästen mindestens 0,23 qm Querschnitt haben.

Das Verhalten der wichtigsten Verunreinigungen des Leuchtgases ergeben folgende Versuchsreihen (J. 1889, 24; 1890, 119):

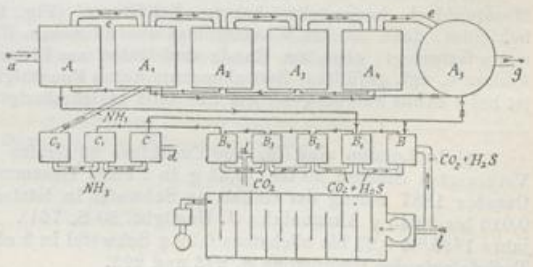
Leuchtgas (g im cbm):

Ort der Probenahme	Ammoniak	Cyan und Schwefelcyan	Schwefelwasserstoff	Gesammtschwefel
Nach den Condensatoren	4,887	2,022	15,661	18,324
„ „ Scrubbern	6,807	1,783	14,375	15,825
Vor den Reinigern, nach einem mit reinem Wasser berieselten Scrubber	0,339	1,443	13,905	15,219

	Cyanwasserstoff		Ammoniak	Schwefelwasserstoff
	g in 100 cbm	Vol.-Proc.	g in 100 cbm	Vol.-Proc.
Aus der Vorlage	265,9	0,217	396,6	1,38
Nach der Kühlung	255,9	0,209	352,7	1,10
„ dem Scrubber	251,6	0,205	3,8	1,05
„ „ 1. Reiniger	131,7	0,107	Spur	Spur
„ „ 2. „	83,3	0,067	—	0
„ „ 3. „	61,6	0,050	—	—
Im Behältergas	41,2	0,033	Spur	—

Ammoniakreinigung. Nach Claus (J. 1887, 115) durchzieht das von Theer möglichst befreite Gas 6 Waschapparate oder Scrubber (vgl. Fig. 89). In dem ersten Scrubber wird fast die sämmtliche Kohlensäure entfernt. In dem 2. Scrubber verliert es die letzte Spur von Kohlensäure, zugleich wird aber auch der grösste Theil des Schwefelwasserstoffes dort aufgenommen. Am oberen Ende dieses Scrubbers A_1 tritt das von dem Destillationsapparate ununterbrochen herströmende Ammoniakgas ein, welches dann zusammen mit dem nun theilweise gereinigten Leuchtgase weiter in den nächsten Reiniger A_2 strömt. In diesem wird die letzte Spur von Schwefelwasserstoff entfernt, während zu gleicher Zeit ein grosser Theil des

Fig. 89.



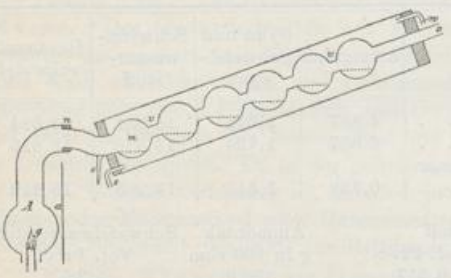
in dem Rohgase enthaltenen Schwefelwasserstoffes sich darin ausscheidet. In der Flüssigkeit, welche in diesem Wascher enthalten ist, besteht der grösste Theil des Ammoniaks aus freiem Ammoniak und ein Theil aus Schwefelammonium. Aus diesem Grunde sind die Bedingungen zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus dem Rohgase in diesem Scrubber günstig. Es wird jedoch in diesem Wascher allein dem Leuchtgase eine hinlänglich grosse, mit dieser Flüssigkeit benetzte Oberfläche, um die grösstmögliche Reinigung von Schwefelkohlenstoff zu bewirken, nicht dargeboten. Deshalb wird der Inhalt (Koks u. dgl.) der nächsten ein oder zwei Scrubber (des 4. und 5.), welche „Schwefelkohlenstoff-Scrubber" genannt werden sollen, mit einem kleinen Theile der am Boden des 2. oder 3. Scrubbers befindlichen Flüssigkeit benetzt erhalten. Von dem 5. Scrubber zieht das Gas in den 6. oder Waschscrubber (A_5 in Fig. 89). In diesem werden die letzten Spuren von Ammoniak ausgewaschen und das Leuchtgas verlässt denselben vollständig gereinigt. — Das Verfahren soll den Erwartungen nicht entsprochen haben.

Das fertige Leuchtgas wird in grossen Glockengasometern gesammelt und von hier durch gusseiserne heissgetheerte Rohre den Verbrauchsorten zugeführt.

Untersuchung. Zum Zwecke der Betriebsaufsicht wird die Kohlensäure mit dem S. 55 beschriebenen Apparate bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas wird vom Verf. das z. B. durch eine Experimentirgasuhr gemessene Leuchtgas bei *g* (Fig. 90) aus einem kleinen Bunsenbrenner in der Erweiterung des Vorstosses *A* verbrannt. Derselbe ist bei *n* durch einen Asbestring mit dem Kühler verbunden, um ein bequemes Auswechseln bei etwaigem Bruch zu ermöglichen, oder damit verschmolzen. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *m* des Rohres *v*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und fliesst durch das angeschmolzene enge Röhrchen *e* in eine Flasche, welche durch eine Asbestplatte *a* vor der strahlenden Wärme der Flamme geschützt wird. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *z* ein und fliesst aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Der Gasstrom wird so geregelt (etwa 25 bis 30 *l* stündlich), dass eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4 bis 6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter o. dgl. getragen. — Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 *l* Gas etwa 50 cc einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direct oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$-Normalalkali bestimmt werden. Will man ganz sicher gehen, so lässt man bei Beginn des Versuchs 20 cc $^1/_{10}$-Alkali bei *o* einfliessen, oxydirt schliesslich mit Wasserstoffsuperoxyd und titrirt das überschüssige Alkali zurück oder bestimmt die Schwefelsäure gewichtsanalytisch. — Selbstverständlich lässt sich in derselben Weise der Schwefelgehalt in Erdöl, Solaröl u. dgl. bestimmen. — Der einfache Apparat hat vor dem mit Sauggebläse arbeitenden den Vorzug, dass ein solches nicht erforderlich ist, besonders aber, dass die Verbrennung des Gases (Erdöls u. dgl.) viel gleichmässiger und sicherer ist. Jedes Nachlassen der Saugkraft des Gebläses stellt die Genauigkeit der Bestimmung in Frage, da die Verbrennung dadurch leicht unvollständig wird. Mehr wie 0,3 bis 0,4 g Schwefel sollte 1 cbm gereinigtes Leuchtgas nicht enthalten [1]).

Fig. 90.

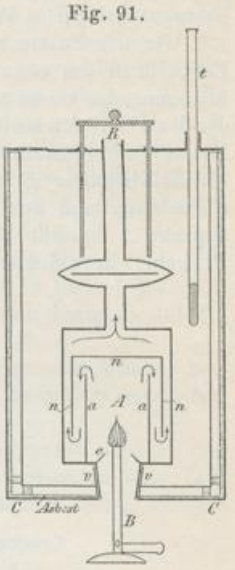


Bestimmung des Brennwerthes von Gasen. Nach Verf. ist der aus starkem Messingblech hergestellte äussere Behälter *C* (Fig. 91) innen mit einer Lage Asbestpappe bekleidet, dann ist das Wassergefäss aus dünnerem Blech eingesetzt und unten durch Asbestringe festgelegt, oben am Rande und unten am Einsatze *v* aber verlöthet, damit in den (mit Federn o. dgl. gefüllten) Zwischenraum keine Feuchtigkeit eindringt. Das Calorimetergefäss *A* ist bei *e* etwas aufgebogen, um die Luft gleichmässig zum Brenner *B* zu führen. Durch den

1) In London sind für 100 Cubikfuss 25 Grains (0,57 g in 1 cbm), in Leeds und in den Vereinigten Staaten 20 Gr. (0,45 g in 1 cbm) Gesammtschwefel gestattet. Im September und October 1887 betrug der Gehalt an Schwefel in letzter Stadt 0,29 bis 0,45 g in 1 cbm (ferner 0,015 bis 0,045 g Ammoniak; J. Gaslight. 50 S. 764). Kölner Leuchtgas enthielt im Betriebsjahre 1885/86 0,23 bis höchstens 0,39 g Schwefel in 1 cbm. Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 273 und 293.

ringförmigen Einsatz a und die Glocke n (beide aus Nickel oder Platin und durch 3 Stifte gehalten) werden die Gase in der Pfeilrichtung erst nach unten, dann nach oben geführt. Dadurch wird verhütet, dass sie vor der vollständigen Verbrennung eine kalte, wasserberührte Fläche treffen, dann aber wird die Kühlfläche möglichst ausgenutzt. Die Gase entweichen dann durch den linsenförmigen Hohlkörper mit eingesetzter Platte nach Aussen. Letztere ist am Rande mit zahlreichen Ausschnitten versehen, um die entweichenden Gase möglichst mit den Kühlflächen in Berührung zu bringen. Der Deckel des Kühlgefässes trägt in bekannter Weise einen Rührer R (in der Figur ist der untere Theil fortgelassen) und Thermometer t. Die ganze Vorrichtung ruht auf 3 Füssen. Brenner B wird durch eine Führung an einem drehbaren Arm gehalten, welcher unter dem Boden des Gefässes C befestigt ist. Ist der Arm herausgedreht, so kann das aus der Brennermündung entweichende Gas entzündet und auf die durch einen Vorversuch festgestellte Grösse (die entweichenden Verbrennungsgase müssen mindestens 5 Proc. Sauerstoff enthalten) eingestellt werden. Soll der Versuch beginnen, so schiebt man den Brenner rasch unter die Oeffnung und sofort in die richtige Höhe, wie die Figur zeigt. Da Anschlagstifte die richtige Stellung sichern, so kann man diese Bewegung sehr rasch ausführen, ohne hinzusehen. — Die Gasprobe wird mit einer Gasuhr oder einem kleinen Glockengasometer gemessen. — Bei Ausführung eines Versuches wird das Calorimetergefäss A fest in den Ansatz v eingesetzt, der äussere Behälter bis 2 bis 3 cm vom Rande mit Wasser gefüllt, der Deckel mit Rührer R aufgelegt, Thermometer t eingesetzt und abgelesen, sobald dasselbe constante Temperatur zeigt. Nun wird der Gaszutritt so geregelt, dass die Flamme des Brenners die durch Vorversuch ermittelte Grösse hat. Sobald der Zeiger der Gasuhr (oder das kleine Gasometer) die gewünschte Stellung hat, wird der Brenner in angegebener Weise augenblicklich unter das Calorimeter geschoben und dann der Rührer R langsam bewegt. Sind etwa 500 cc Leuchtgas oder 1 l Mischgas verbrannt, so wird die Gaszufuhr geschlossen und der Rührer noch 1 bis 2 Minuten lang auf und ab bewegt, bis das Thermometer den höchsten Stand erreicht. Nun wird abgelesen; Wasserwerth des Calorimeters mal Temperaturzunahme gibt unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung den Brennwerth. — Der grösste Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers wird im Calorimeter verflüssigt. Um dieses zu bestimmen, wird der Deckel abgehoben, das Kühlwasser ausgegossen, das Calorimeter herausgehoben, aussen abgetrocknet, gewogen durch Erwärmen auch innen getrocknet, gewogen und wie bekannt berechnet. Handelt es sich nur um Vergleichszahlen für die Betriebsaufsicht, so ist diese Wasserbestimmung nicht erforderlich, wenn das Kühlwasser immer gleiche Temperatur hat.

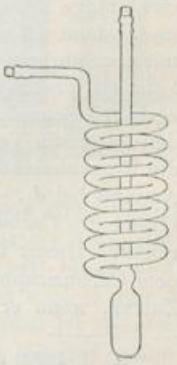
Fig. 91.



Zur Bestimmung des Ammoniaks im gereinigten Gase saugt man etwa 200 l Gas durch 10 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück.

Zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird von Deville (J. 1889, 27) das durch Chlorcalcium getrocknete Gas durch gläserne Schlangenrohre (Fig. 92) geleitet, welche in einer Eismischung von Eis und Salz stehen, somit auf —22° gehalten werden. Aus 1 l Leuchtgas werden so bis 48 g Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche wesentlich aus Benzol mit etwas Toluol, Xylol und höhern Homologen bestehen. Wird das auf —22° gekühlte Gas auf 70° abgekühlt, so scheiden sich noch 23,5 g Benzol ab. Nach Regnault ist die Tension des Benzols bei —22° 5,1 mm; berechnet man nun das dieser Spannung s entsprechende Volum v, welches das Volum V irgend eines Gases bei 760 mm Druck sättigt, so hat man $v : V = s : 760$ oder $v : 100 = 5{,}1 : 760$ und hieraus $v = 0{,}67$ Vol.-Proc. Hieraus ergibt sich die Gewichtsmenge Benzoldampf, welche 1 cbm irgend eines Gases bei —22° sättigt zu 23,5 g. Die aus Pariser Gas so ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe hatten folgende proc. Zusammensetzung:

Fig. 92.



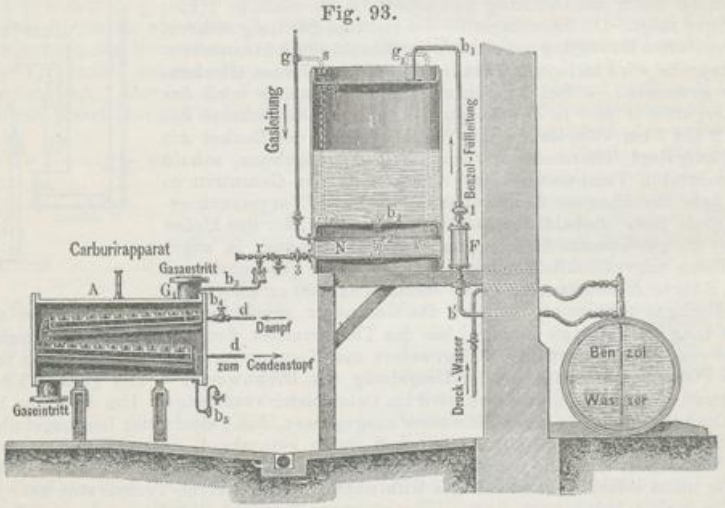
Benzol	73,13
Toluol	13,00
Xylol	8,75
Destillationsrückstände .	3,97
Verlust	1,15

Analyse des Leuchtgases s. S. 36.

Hat das fertige Leuchtgas nicht die gewünschte Leuchtkraft (s. Beleuchtung), weil keine Aufbesserungsstoffe (vgl. S. 86) verwendet wurden, so wird Benzoldampf, Fettgas, carburirtes Wassergas u. dgl. zugesetzt [1]).

Da der Zusatz von 4 g Rohbenzol zu 1 cbm gewöhnlichem Steinkohlengas die Leuchtkraft um etwa 1 Kerze steigert, so ist bei billigen Benzolpreisen die Aufbesserung des Gases mit Benzoldampf vortheilhaft (vgl. J. 1897, 91). Die Vorrichtung der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 83 585) besteht aus dem eigentlichen Carburirapparat *A* (Fig. 93), aus einem Vorrathsbehälter *B* nebst Füllvorrichtung und Inhaltszeiger, aus der Regelungsvorrichtung und den nöthigen Verbindungsleitungen. Der eigentliche Verdunstungsapparat *A* besteht aus einem rechteckigen gusseisernen Kasten mit abnehmbaren Deckeln, in welchen eigens geformte Rippenheizkörper eingelegt sind, welche mit

Fig. 93.



Benzol berieselt werden. Die Rippen sind mit einem Tuche überzogen, welches sich vollsaugt und das Benzol über die Verdunstungsflächen gleichmässig vertheilt. Der Gaseintritt findet bei *G* statt, wobei das Gas stets dem Benzol entgegenströmt, so dass eine innige Berührung beider stattfindet. Das angereicherte Gas strömt bei G_1 aus, um alsdann auf möglichst kurzem Wege das Hauptrohr wieder zu erreichen und sich mit dem übrigen uncarburirten Gase zu mischen. Der Benzolzulauf findet bei b_4 statt. b_5 ist ein Probirhahn, mittels dessen man sich zu überzeugen hat, ob nicht etwa unabsorbirtes Benzol austritt. Um die Verdunstungstemperatur steigern zu können und um den durch die Verdunstung selbst verursachten Wärmeverbrauch zu ersetzen, wird in die Rippenheizkörper Dampf geleitet. Der Dampf tritt bei *d* ein und verlässt den Apparat bei d_1. — Der Vorrathsbehälter *B* fasst 500 k Benzol, so dass er je nach der Grösse des Carburirapparates für einen Bedarf von einem oder mehreren Tagen ausreicht. Dieser Behälter erfüllt ausserdem den Zweck, die Zuströmung des Benzols zu dem Carburirapparate stets unter gleichem Drucke vor sich gehen zu lassen, damit der Zulauf, wenn er einmal für einen bestimmten Bedarf eingestellt ist, auch stets in

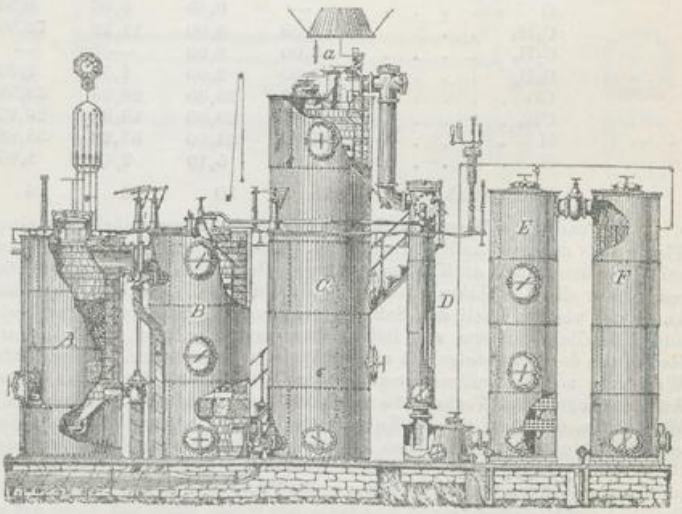
1) J. 1893, 97; 1895, 51; 1897, 91.

gleicher Weise fortdauert. Zu diesem Zwecke ist eine Vorrichtung angebracht, durch welche der Flüssigkeitsspiegel N des ausfliessenden Benzols stets in gleicher Höhe gehalten wird. B ist ein vollkommen geschlossenes Gefäss mit doppeltem Boden. Die Verdrängung des Benzols beim Auslaufen findet durch Gas statt, welches durch das Rohr g in den unteren Raum eintritt. Durch die Verdrängung mittels Gas ist die nöthige Feuersicherheit erreicht, da der ganze Benzollauf nur in abgeschlossenen Gefässen vor sich geht und das Benzol nirgends mit Luft in Berührung kommt, also die Bildung von explosiven Gemischen ausgeschlossen ist. Oeffnet man nun den Hahn 3, so fliesst Benzol aus dem unteren Gefässe aus. Ehe aber noch der Flüssigkeitsspiegel N sinken kann, tritt Gas durch das Verbindungsrohr g_1 in den Vorrathsbehälter B und bewirkt, dass so viel Benzol durch das Rohr b_2 bei geöffnetem Hahn 2 nachfliesst, bis der steigende Flüssigkeitsspiegel N das Verbindungsrohr g_1 wieder absperrt. Der am Behälter B angebrachte Anzeiger gibt den Inhalt des Behälters nach Kilo Benzol vom spec. Gewicht 0,88 an, so dass hieran der wirkliche Verbrauch an Benzol jederzeit genau abzulesen ist. Die Regelung des Apparates beschränkt sich lediglich auf die Einstellung des Regulirventiles r.

Carburirtes Wassergas wird seit Jahren in Nordamerika in grossen Mengen hergestellt. Es gewinnt neuerdings auch in Deutschland Beachtung, besonders zur Unterstützung der Steinkohlengasanstalten.

Bei dem in Amerika besonders verwendeten Lowe'schen Apparat wird in den Generator A (Fig. 94) bei Anthracitbeschickung abwechselnd 10 Minuten lang Luft (Heissblasen) und 10 Minuten lang Dampf (Kaltblasen) eingeblasen. Der Generator ist 4 m hoch und das Mannloch desselben ragt durch die obere Arbeitssohle geradeheraus, so dass man die Beschickung sehr leicht vornehmen kann. Das Gas tritt oben in den ersten, mit Ziegeln ausgesetzten Ueberhitzer B, 4,2 m hoch, ein und tritt aus diesem in den zweiten, 5,7 m hohen Ueberhitzer C unten ein, um diesen oben wieder zu verlassen. Die Verbindung beider Ueberhitzer bewirkt gründlichere „Fixirung" der Leuchtbestandtheile, und die grössere Höhe von C bewirkt, dass besserer Zuzug entsteht und beim Beschicken des Generators A das Gas nicht austritt und die Leute belästigt. So lange man heiss (also mit Luft) bläst, wird in A Generatorgas erzeugt, das man zur Entzündung bringt und das nun B und C heizt; die abgehende Flamme geht aus C oben bei a in die Luft. Nach 10 Minuten wird die Luft abgestellt, a geschlossen und Dampf angestellt, und 2 Minuten später

Fig. 94.



lässt man in den ersten Ueberhitzer *B* das Carburirungsöl aus einer grösseren Anzahl von Vertheilungsröhren einfliessen; nach weiteren 8 Minuten geht man wieder zum Heissblasen über. Bei Koks dauert das Heissblasen 6 Minuten, das Kaltblasen 8 Minuten. Da jeder der Cylinder *B* und *C* mit einem besonderen Lufteinlass für Verbrennung des Generatorgases versehen ist, so kann man in beiden Cylindern verschiedene Temperaturen halten, die man durch 25 mm grosse, mit Glimmer verschlossene Gucklöcher in der Decke der Cylinder beobachten kann. Dies ist wichtig bei der Anwendung von schwerem Gasöl, bei dem *B* nicht so heiss wie *C* gehen soll. In einer Gasanstalt bestehen z. B. 5 Systeme von Lowe-Apparaten mit Cylindern von 4 m Durchmesser und 6 m Höhe, von denen jedes $1^1/_2$ Millionen Cubikfuss Gas in 24 Stunden liefert; daneben sind dort noch 18 Tessié du Motay-Apparate vorhanden, die ungefähr eben so viel Gas liefern, das mit dem Lowe-Gas gemischt wird, so dass man im Winter täglich $12^1/_2$ Millionen Cubikfuss macht; wenn alles voll ginge, könnte man sogar auf 15 Millionen kommen. Das Gas kommt mit etwa 15 Kerzenstärke aus dem Generator und kommt in den Ueberhitzern auf 28 bis 30 Kerzen; es wird mit ein wenig Oelgas gemengt, um das Absetzen von Naphtalin zu verhindern. — Man bemerkt auf der Zeichnung noch die Kühler *D* und *F* und den Wascher *E*. Zuletzt folgt noch die gewöhnliche Kalkreinigung. Die Hebung der Reinigerdeckel, sowie diejenige der Kohlen in den Generator erfolgt durch hydraulische Vorrichtungen, so dass die Handarbeit in diesem grossen Gaswerke nur ein Minimum ausmacht. (J. 1894, 67.) — Glasgow gibt folgende Analysen:

	Wassergas 1895		Wassergas 1885		Steinkohlengas
CO_2	2,20	6,60	0,14	0,30	3,01
O	—	0,40	0,06	0,01	0,65
C_2H_4	2,80	8,00	11,29	12,80	2,55
C_3H_6	8,00	6,00	—	—	1,21
C_6H_6	2,00	2,00	1,53	2,63	1,33
CO	24,20	23,00	28,26	23,58	8,88
CH_4	17,83	20,80	18,88	20,95	34,02
H	37,95	34,00	37,20	35,88	46,20
N	5,02	5,20	2,64	3,85	2,15
Kerzenstärke	28	30	22	26	14

Das carburirte Wassergas brennt bei gleicher Kerzenstärke mit einer kleineren, brillanteren Flamme als das gewöhnliche Leuchtgas. Dieser Vorzug des carburirten Wassergases rührt von seinem hohen Gehalt an Kohlenoxyd her, welches durch seine höhere Dichte und hohe Flammentemperatur die Leuchtkraft fördert. (J. 1897, 88.) Es ist zu beachten, dass das Wassergas kaum den vierten Theil des Schwefelgehaltes von Steinkohlengas besitzt, und dieser beinahe ausschliesslich in Form von Schwefelwasserstoff auftritt, so dass durch einfache Eisenoxyd-Reinigung der Schwefelgehalt sehr reducirt werden kann. — Der Hilfsbetrieb von carburirtem Wassergas mit demjenigen gewöhnlichen Leuchtgases bietet das beste Mittel, um plötzlichen Anforderungen des Verbrauchs nachkommen zu können. Wenn in Folge starken Frostes, Wechsel in der Qualität der Kohle, oder wegen anderer Umstände die Güte des Steinkohlengases nicht eingehalten werden könnte, so genügt eine Verstellung des Oelspeiseventiles zum Carburator, um augenblicklich den Ausfall an Qualität zu ersetzen. Wenn andererseits ein plötzlicher Mehrverbrauch auftreten sollte, kann ein Reservesatz innerhalb 3 Stunden in vollem Betriebe stehen. Die Menge und Güte des Gases kann auf diese Art stets den Anforderungen entsprechend aufrecht erhalten werden, ohne von dem normalen Betriebe im Retortenhause abweichen zu müssen, was selbstverständlich mit Ersparung an Betriebs- und Retortenhaus-Reparaturkosten verbunden ist.

Holzgas. Pettenkofer fand (1849), dass, wenn die bei der Verkohlung des Holzes sich bildenden Dämpfe stärker erhitzt werden, so eine grössere Menge Gas entsteht und Zersetzungen unter Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe vor sich gehen. Jetzt wird Holzgas kaum noch hergestellt.

Torfgas. Wenn man Torf der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man ebenfalls Gas, wässeriges Destillat, Theer und Kohle (Torfkohle).

Gereinigtes Torfgas hatte nach W. Reissig folgende Zusammensetzung:

	I	II
Schwere Kohlenwasserstoffe	9,52 Proc.	13,16 Proc.
Sumpfgas	42,65	33,00
Wasserstoffgas	27,50	35,18
Kohlenoxyd	20,33	18,34
Kohlensäure und Schwefelwasserstoff	Spuren	0
Stickstoff	—	0,32

In grösseren Mengen wird Torfgas wohl nie angewendet werden.

Harzgas. Wenn man Terpentin der Destillation unterwirft, so bleibt Colophonium zurück. Das Colophonium wurde, als es wohlfeil aus Nordamerika nach Europa kam, vorübergehend in mehreren Städten Englands und des Continentes zur Gasbeleuchtung verwendet, ist aber jetzt wohl nirgend mehr in Gebrauch.

Oelgas. Werden Fette, Erdölrückstände, Paraffinöl u. dgl. stark erhitzt, so werden sie fast völlig vergast und bilden ein schweres Gas von grosser Leuchtkraft.

Die grösste Verbreitung haben jetzt wohl die Apparate von J. Pintsch. Derselbe lässt das Oel durch ein U-förmig gebogenes Rohr langsam in die gusseiserne Retorte *d* (Fig. 95 und 96) und zwar in die Blechschale *e* einfliessen, welche einmal das Oel aufhalten soll, bis es völlig verdampft ist, und dann die Reinigung der Retorten wesentlich erleichtert. Die hier erzeugten und theilweise schon vergasten Oeldämpfe gehen durch die Verbindung *i* in die untere gusseiserne Retorte *f*, in welcher zur Beförderung der vollständigen Vergasung ein Einsatzstück *s* aus Thon oder Eisen sich befindet, bestehend aus scheibenförmigen, durch eine Längsstange verbundenen Brücken. Das Gas geht nun zur Abscheidung der Theerdämpfe durch das Rohr *g* in die Vorlage *h*. Das Rohr *g* ist mit Kugelgelenken *n* versehen, um der Ausdehnung der Retorte folgen zu können.

Fig. 95.

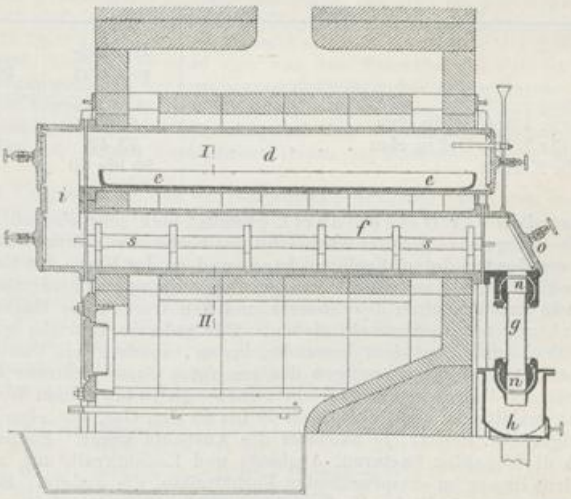


Fig. 96.

Hirzel lässt das Oel in bauchige gusseiserne Retorten einfliessen (Fig. 97 und 98 S. 96) und das gebildete Leuchtgas nach oben aufsteigen. Das Heizgas, welches in dem durch die verschliessbare Oeffnung *B* gefüllten Generator *A* gebildet wird, geht von dem Sammelkanale *C* aus durch Schlitze *c* in die Mischkanäle *e*, in welche auch die in den Kanälen *a* vorgewärmte Verbrennungsluft durch Schlitze *v* eintritt. Die zur Vergasung erforderliche Luft tritt durch Kanal *J* in den Generator über dem Roste ein, während der Aschenfall durch Platten *L* geschlossen bleibt. Nach Hirzel sind zu 100 cbm Oelgas 166 k Paraffinöl erforderlich (vgl. J. 1889, 51).

Die Kühnle'sche Maschinenfabrik verwendet innen mit Rippen versehene cylindrische Retorten, welche durch Generatorgasfeuerung erhitzt werden (J. 1887, 121). Eine 200 k schwere Retorte erzeugt stündlich aus 15 k Paraffin- oder Braunkohlentheeröl (von 0,875 spec. Gewicht) 10 cbm Oelgas von 15 Kerzen Leuchtkraft für 38 bis 40 *l* stündlich, somit 375 Kerzenstunden für 1 cbm.

Fig. 97.

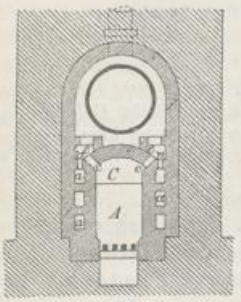
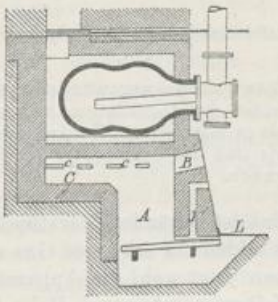


Fig. 98.



Macadam erhielt aus 100 *l* verschiedener Paraffinöle 60 bis 80 cbm Gas von 300 bis 490 Kerzenstunden für je 1 cbm Gas (J. 1887, 124). Briem erhielt aus 100 k Fuselöl 66 cbm Leuchtgas [1]).

Zur Herstellung von Leuchtgas aus Mineralölgas empfielt J. Macarthur (J. 1888, 88) auf Grund nachfolgender Versuche Dunkelrothglut:

	Dunkelrothglut	Hellrothglut	Hellorangeglut
Gasausbeute für 100 *l* Oel in cbm	63,75	74,78	98,46
Gasausbeute für 100 k Oel in cbm	73,42	87,31	117,79
Leuchtkraft in Kerzen	50 bis 60	40	20 bis 25

Der Betrieb der Oelgasfabrik gestaltet sich sehr einfach und die Anlage arbeitet gut, wenn sie sachgemäss geleitet wird. An der Farbe der erhitzten Retorte erkennt man den Zeitpunkt, wann der Oeleinlauf beginnen kann, und an der Farbe des Gases, die gelb oder hellbraun sein muss, sieht man, ob der Vergasungsvorgang ordnungsmässig verläuft. Kleinere Merkmale, wie das Verhalten des Theeres und den Geruch des Gases, kann man erst nach längerer Erfahrung mit in Betracht ziehen. Für grössere Betriebe wird man es bei diesen empirischen Beobachtungen nicht bewenden lassen, sondern als Controle noch laufend ausgeführte photometrische Bestimmungen des erzeugten Gases eintreten lassen. Bei einem normalen Verlaufe der Vergasung, wobei ein Druck von 40 bis 80 mm Wassersäule in den Apparaten herrscht, erzielt man aus 100 k Gasöl 50 bis 60 cbm Gas, das eine Leuchtkraft von 11 bis 12 oder weniger Hfl. besitzt, je nachdem die Ausbeute steigt. Ebenso wie beim Kohlengas gleichen sich diese beiden Factoren, Ausbeute und Leuchtkraft, aus, steigt die eine, so fällt, wenn auch nicht immer im entsprechenden Verhältnisse, die andere. Bei Lichtmessungen des Oelgases wird ein stündlicher Verbrauch von 35 *l* zu Grunde gelegt, während beim Kohlengas dieser Verbrauch bekanntlich 150 *l* beträgt. Entgegen diesem in der Oelgasindustrie allgemein üblichen Verfahren, hat neuerdings der preussische Eisenbahnfiskus in seiner Bestimmung über die Oelgasausbeute des Gasöls den stündlichen Verbrauch auf 33 *l* herabgesetzt, ohne aber die Ansprüche an die Leuchtkraft des Gases entsprechend zu reduciren. — Soll das Oelgas zur Beleuchtung von Fahrzeugen, Eisenbahnwagen, Leuchtbojen u. s. w. benutzt werden, so schliesst sich an die Gasfabrik noch eine Compressionsanlage an, wo das Gas in grösseren Behältern auf etwa 12 Atm. comprimirt wird. Aus diesen Behältern wird es entweder unter 10 Atm. in die Behälter des Gasfüllwagens oder in die eines jeden Wagens übergeführt, wo es unter einem Drucke von 6 Atm. steht. Von hier gelangt es, durch einen Druckregler geleitet, bei gewöhnlichem Drucke nach dem Brenner. Der Gasbehälter eines jeden Wagens führt den Bedarf für 33 bis 40 Brennstunden mit, also pro Flamme etwa 1 cbm bei gewöhnlichem Drucke. Ein Oelgas mit einer Leuchtkraft von 10 bis 11 Hfl. setzt sich nach Scheithauer (J. 1897) durchschnittlich zusammen aus:

1) Vgl. J. 1885, 1274; 1888, 88; 1893, 80; 1894, 56.

Kohlensäure	1	Proc.
Sauerstoff	0,5	
Schwere Kohlenwasserstoffe	33	
Kohlenoxyd	2,5	
Wasserstoff	15	
Methan	46	
Stickstoff	2	

Der Heizwerth des Oelgases stellt sich auf 10 000 bis 12 000 w, während die Leuchtkraft des Oelgases die drei- bis vierfache des Kohlengases ist. Ein geringer Gehalt an sauren Stoffen im Gasöle ist ohne merklichen Einfluss auf das Ergebniss der Vergasung, eine grössere Menge dieser Stoffe dagegen schwächt den Gaswerth des Oels ab. Auch die Pyridin- und Chinolinbasen drücken die Gasausbeute des Oels herab, indessen sind alle sächsischen Gasöle, da sie im Laufe ihrer Herstellung im Interesse der Paraffinfabrikation eine erschöpfende Behandlung mit Schwefelsäure erfahren haben, als entbast anzusehen. Am unangenehmsten können sich die schwefelhaltigen Stoffe des Gasöls bemerkbar machen, und wenn auch das Gasöl mit geringerem Schwefelgehalt in die Anstalt kommt als die Gaskohle, so ist es bisher nicht gelungen, die Oele nach einem Verfahren vom Schwefel völlig zu befreien, das dem Grossbetriebe angepasst werden könnte. Vom Schwefelgehalt des Oels, der von 0,5 bis 1,5 Proc. schwankt, geht etwa $^1/_4$ ins Rohgas, während der Rest im Oelgastheere und im Koks sich vorfindet. Der Schwefel im Gase tritt je nach der Höhe der Vergasungstemperatur in verschiedenen chemischen Verbindungen auf. Als Schwefelwasserstoff wird er von der Reinigungsmasse aufgenommen, ferner als Schwefelkohlenstoff und als geschwefelte Kohlenwasserstoffe, die sich im gereinigten Gase befinden und nicht daraus zu entfernen sind. In der Regel kann man einen Schwefelgehalt des gereinigten Gases von 0,25 bis 0,3 g im cbm als normal ansehen. Je höher die Temperatur ist, bei der das Oel vergast wird, desto mehr wird sich von dem Schwefel des Oels im gereinigten Gase wiederfinden bei einem geringen Schwefelwasserstoffgehalt des rohen Gases. Man kann sogar durch Steigerung der Vergasungstemperatur es so weit bringen, dass gar kein Schwefelwasserstoff im Rohgase vorhanden und der Schwefelgehalt des gereinigten Gases daher über die normale Grenze geschritten ist. Diese Verhältnisse treten bei Fabrikation von Kohlengas in derselben Weise auf.

Bei jeder normalen Vergasung in den in Deutschland üblichen Apparaten werden 50 bis 60 Proc. des Oels in gasförmige Körper übergeführt, etwa 30 Proc. des Oels finden sich theils unverändert, theils in flüssige und feste aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt im Oelgastheer, der sich in der Vorlage und im Condensator verdichtet hat, während 4 bis 6 Proc. des Oels als Koks in der Retorte zurückbleiben oder sich in den Leitungen als Russ niederschlagen.

Aus dem durch das übliche Betriebsverfahren gewonnenen Oelgase werden Kohlenwasserstoffe in tropfbar flüssiger Form abgeschieden, sobald es einem Druck von etwa 12 Atm. unterworfen wird, und zwar liefern 100 cbm comprimirtes Gas durchschnittlich 6 bis 8 k flüssige Kohlenwasserstoffe. Dadurch erleidet es einen Verlust an Leuchtkraft, der bis zu 25 Proc. betragen kann. Das Condensat hat etwa folgende Zusammensetzung:

70	Proc.	Benzol,
15	„	Toluol,
5	„	höhere aromatische Homologe und
10	„	Homologe des Aethylens.

Aus diesem als Hydrocarbon bezeichneten Oele kann man Benzol fabrikmässig herstellen und auch die anderen Bestandtheile durch fractionirte Destillation trennen. Das Hydrocarbon eignet sich auch zum Carburiren von Kohlengas. Der Oelgastheer, wie er bei dem üblichen Vergasungsvorgange entsteht, hat ein spec. Gewicht von 0,95 bis 1,00 und ist im Aussehen und Geruche dem Steinkohlentheer ähnlich. Er enthält neben aromatischen Verbindungen, wie Benzol, Toluol, Naphtalin und ab und zu in geringen Mengen Anthracen noch wesentliche Mengen von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Seine wichtigste Verwendung hat das Oelgas seit Mitte der 70er Jahre zur Beleuchtung der Eisenbahnwaggons gefunden. Anfang des Jahres 1897 waren in Deutschland 30 145 Wagen und 2944 Locomotiven damit versehen, in England 15 401 Wagen, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 7902 Wagen, was, andere Länder, wo ebenfalls Fettgasbeleuchtung eingerichtet ist, eingeschlossen, zusammen etwa 75 000 Wagen und 3000 Locomotiven ausmacht. Die preussischen Bahnen allein verbrauchen jährlich zu diesem Zweck etwa 4 Mill. cbm Oelgas. — Auf Veranlassung der preussischen Staatsbahnverwaltung sind durch die Firma Pintsch Versuche mit Oelgas-Acetylen-Gemischen angestellt worden. Als zweckmässigste Mischung hat sich die von 80 Proc. Oelgas und 20 Proc. Acetylen ergeben. Die

Leuchtkraft des comprimirten Oelgases steigt hierdurch von 6,7 auf 20,2 Hfl. bei gleichem stündlichen Verbrauch.

Luftgas[1]). Wird atmosphärische Luft mit den Dämpfen flüchtiger Kohlenwasserstoffe (namentlich sogen. Petroleumäther) gesättigt, so erhält man ein Leuchtgas, welches aber nur auf kurze Strecken geleitet werden kann, namentlich keine Abkühlung verträgt.

Acetylen. Ein wichtiges Leuchtgas verspricht das Acetylen zu werden, welches durch Zersetzung von Calciumcarbid (s. d.) mit Wasser entsteht:

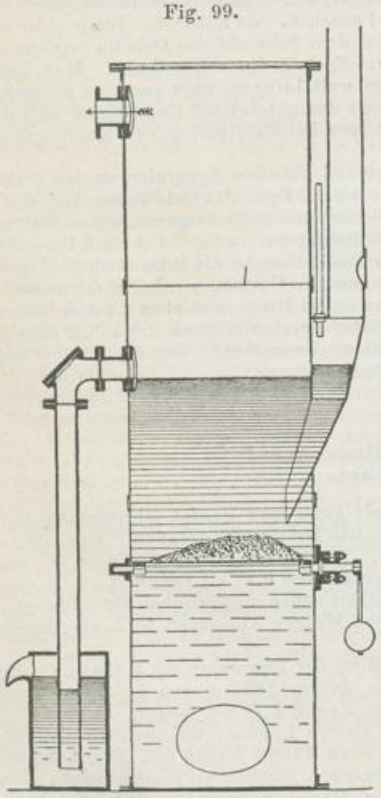
$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Darnach gibt 1 k reines Carbid 349 *l* Acetylen; das im Handel vorkommende Carbid liefert aber nur etwa 300 *l*. Für je 26 g Acetylen werden bei der Entwicklung 48 w frei, so dass theoretisch eine Temperatur von 1100° entstehen kann. Bei 780° zerfällt Acetylen bereits und mit Luft gemischt entzündet es sich schon bei 480°. Bei 1° und 48 Atm. Druck wird Acetylen flüssig, bei + 37° (die kritische Temperatur) erst bei 68 Atm. (Vgl. J. 1896, 271; 1897, 107.)

Die bereits in sehr grosser Menge vorgeschlagenen Apparate lassen sich wesentlich in drei Arten unterscheiden.

1. Wasser tropft oder fliesst in dünnem Strahl auf das Carbid (vgl. J. 1897, 98). Da hier die Gefahr einer Erhitzung des Acetylens auf die Explosionstemperatur vorhanden ist (Lewes beobachtete bis 700°), jedenfalls durch die Erhitzung das Acetylen verschlechtert wird, so sind diese Apparate verwerflich (vgl. J. 1897, 122).

Fig. 99.



2. Das Wasser kommt beim Aufsteigen mit dem Carbid in Berührung und wird bei zu rascher Entwicklung (wie beim Döbereiner'schen Feuerzeug) wieder zurückgedrängt.

Auch bei diesen Apparaten findet eine Erhitzung statt, die beim Zurücktreten des Wassers bedenklich hoch werden kann; ausserdem findet auch nach dem Zurücktreten des Wassers eine Nachentwicklung statt durch das anhaftende und das dampfförmige Wasser (vgl. J. 1897, 102), bei Temperaturen über 425° auch durch den aus dem Calciumhydrat abgespaltenen Wasserdampf, so dass auch diese Apparate nicht empfehlenswerth sind.

3. Das Calciumcarbid fällt in viel Wasser. Bei diesen Apparaten wird jede schädliche Temperaturerhöhung vermieden, so dass sie (vernünftige Behandlung natürlich vorausgesetzt) gefahrlos sind. Fig. 99 zeigt einen solchen Apparat, welchen J. Pintsch verwendet. Das Calciumcarbid wird durch die seitliche Oeffnung in den Entwickler eingeführt und fällt auf einen im unteren Theile des Generators angeordneten drehbaren Rost, welch letzterer mittels eines Handgriffes bewegt werden kann. Die auf den Rost fallenden Calcium-

2) Vgl. J. 1880, 895; 1882, 1115; 1884, 1294; 1885, 1275.

carbidstücke gehen mit dem sie umgebenden Wasser die bekannte Umsetzung ein, so dass Acetylengas aus dem Wasser in den oberen Theil des Generators emporsteigt und von hier abgeleitet wird. Die verbleibenden Rückstände fallen durch den Rost auf den Boden des Apparates, und kann das Wasser durch einen dort befindlichen Hahn abgelassen werden, während Kalkschlamm u. dgl. nach Bedarf durch ein am Boden befindliches Mannloch entleert werden. Bei der Untersuchung von Acetylen ist besonders auf Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zu achten (J. 1897, 123). Die Verwendung des Acetylens beschränkt sich zur Zeit auf Beleuchtung (s. d.).

Erdöl [1]).

Geschichtliches. Nach Herodot wurde das Erdöl der Insel Zante, von ihm Pissasphaltum genannt, zum Einbalsamiren von Leichen gebraucht. Plutarch berichtet über den brennenden Erdölsee bei Ekbatana; Plinius und Dioscorides schreiben, dass das Petroleum von Agrigent in Sicilien von den Einwohnern zur Beleuchtung benutzt werde. Die hannoverschen Erdölquellen sind wahrscheinlich schon den ersten Ansiedlern dieser Gegend bekannt gewesen; aus einigen derselben (z. B. bei Celle) wird seit 500 Jahren das zu Wagenschmiere und Arzneimitteln verwendete Steinöl *(Oleum petrae)* gewonnen. Die kleine Quelle bei Tegernsee ist seit 1430 bekannt. Auch das Vorkommen des Erdöles in Galizien, Rangoon, Baku ist seit Jahrhunderten bekannt [2]); aber erst, nachdem am 27. August 1879 auf den Vorschlag von G. H. Bissel, die unterirdischen Oeladern mittels artesischer Brunnen anzuzapfen, von Drake das erste Bohrloch bei Titusville niedergebracht war, wurde der grosse Werth desselben allgemein erkannt.

In der Nähe von Titusville sind bis 9 m tiefe und 2 m weite Schächte, welche ausgezimmert und so tief abgesteckt waren, bis sie eine Erdöl führende Kluft erreichten. Dieselben müssen vor mehr als 500 Jahren im Betriebe gewesen sein; ähnliche Reste einstiger bergmännischer Thätigkeit findet man in Ohio und Canada. Nach Höfer müssen dieselben einem Volke zugeschrieben werden, welches vor den Indianern jene Gegenden bewohnte, welches dann aber wieder vollständig verschwand. Auf einer Karte von 1670 ist in der Nähe des jetzigen Ortes Cuba (N.-Y.) „Fontaine de bitume“ eingeschrieben und auf einer Karte von 1755 ist an der Mündung des jetzigen Oil Creek in den Alleghanyfluss das Wort „Petroleum“ eingezeichnet. Noch im Anfang dieses Jahrhunderts kostete 1 *l* Erdöl 19 Mark. Der Preis für 1 *l* Oel ging in Pittsburg zwar rasch herunter, so dass er im J. 1843 nur noch 1 Mark betrug; jedoch wurden immer nur verhältnissmässig geringe Mengen gewonnen, und mehrfache Versuche, das Oel in gewöhnlichen Lampen zu brennen, schlugen fehl.

Am Muskingumflusse wurden im J. 1814 zwei Brunnen zur Gewinnung von Salz gegraben; die Soole gab jedoch wegen des mit austretenden bituminösen Oeles ein völlig unbrauchbares Salz. Ein anderes Bohrloch gab im J. 1829 sogar so viel Oel, dass durch den Brand des ausfliessenden Erdöls umliegende Orte gefährdet wurden. Inzwischen blühte in Deutschland und Oesterreich die Mineralölindustrie auf und auch in Amerika wurde im J. 1850 die erste Theerölfabrik eröffnet; dies führte zur Erfindung besonderer Lampen, wodurch der raschen Einführung des Erdöls als Leuchtstoff der Weg geebnet wurde. Als nun Drake am 27. August 1859 in 22 m Tiefe die erste ölführende Kluft eröffnete, die ihm täglich 30 hl Oel im Werthe von etwa 2200 Mark lieferte, brach das Oelfieber los, welches noch gesteigert wurde, als Funk im Februar 1861 den ersten überfliessenden Brunnen in Pennsylvanien erhielt, der täglich 477 hl Oel lieferte, und seinen Höhepunkt erreichte, als der „Phillips Well“ sogar täglich 3000 Fass (4770 hl) gab. Tausende strömten herbei, zahllose Bohrlöcher wurden durch Dampfkraft niedergebracht, in unbeschreiblich kurzer Zeit entstanden ganze Städte, es wurden ungeheure Reichthümer erworben — aber auch wieder verloren, als in Folge der plötzlich auf 2000000 Fässer (1 Fass oder Barrel = 159 *l*) gesteigerten Production der Preis für ein Fass an Ort und Stelle selbst auf 10 Cents herunterging, so dass aus vielen überfliessenden Brunnen das Erdöl in den nächsten Bach oder Fluss abgeleitet wurde. In Folge dieses ungeheuren Preisrückganges nahm die Anwendung des Erdöles rasch zu. Die 38 Mineralölfabriken in den Hafenstädten, von denen 2 Albertit aus Neubraunschweig, die übrigen aber Bogheadkohle aus Schottland verarbeiteten,

1) Vgl. H. Höfer: Das Erdöl (Braunschweig 1888); J. Swoboda: Die Entwicklung der Petroleumindustrie (Tübingen 1895); A. Veith: Das Erdöl und seine Verarbeitung (Braunschweig 1892).

2) Vgl. Leonhardi: Macquers chymisches Wörterbuch, 2. Th. (Leipzig 1788) S. 193.

nahmen nun als Rohstoff ausschliesslich Erdöl und führten bald grosse Mengen dieses neuen Leuchtmaterials unter der Bezeichnung Kerosin, Pitt-Oel (vgl. J. 1862, 675), oder als raffinirtes Petroleum nach Europa aus.

Die beispiellosen Erfolge in Nordamerika lenkten die Aufmerksamkeit auch auf die Erdölvorkommen in Europa, zunächst auf das galizische Erdöl[1]). Die Auffindung des Erdöles, Ropa genannt, scheint hier im 13. Jahrhundert erfolgt zu sein; im J. 1788 wird erwähnt, dass dasselbe in flachen Gruben gesammelt werde. Im J. 1848 brachten jüdische Geschäftsleute schwarzgrüne Ropa zu einem Apotheker in Lemberg, welche die Pharmaceuten Lukasiewicz und Zeh als rohes Bergöl erkannten, destillirten und als Steinöl in den Handel brachten. Es wurde fast ausschliesslich als Heilmittel verwendet; erst im J. 1853 gelang es ihnen, aus dem Rohöl ein zu Beleuchtungszwecken geeignetes Oeldestillat abzuscheiden. A. Schreiner und L. Stiermann in Drohobicz übernahmen nun eine jährliche Lieferung von 100 hk Rohöl für die Nordbahn, und wurde durch diese Nachfrage die Förderung von Erdöl so vergrössert, dass die Bahn im J. 1859 bereits ihren ganzen Bedarf von etwa 550 hk aus Galizien beziehen konnte. Die amerikanischen Oelfunde gaben dieser Erdölindustrie erhöhten Aufschwung; noch im J. 1859 gelang es Heindl, das galizische Oel von dem durchdringenden Geruche zu befreien, 1863 errichtete Wagemann in Wien seine Raffinerie, und nun hob sich die Gewinnung von Steinöl und Ozokerit so, dass sie jetzt 180 000 t beträgt.

Als im J. 1862 das Erdöl auch in Russland eingeführt wurde, fasste Novosilzoff, in Erinnerung an die Beobachtung von Oelquellen, welche er 20 Jahre früher bei den Feldzügen im Kaukasus gemacht hatte, den Entschluss, diese auszubeuten. Die ersten mit amerikanischen Ingenieuren und Arbeitern ausgeführten Bohrungen im Taman-Distrikt hatten keinen Erfolg. Im J. 1865 wurde für das Unternehmen der Bohringenieur Kind, dann der Geologe Hugo Hoffmann gewonnen. Am 4. Februar 1866 stiess man auf ein hartes Gestein; bald darauf erfolgten mehrere heftige Explosionen, welche das Bohrgerüst hoch in die Luft schleuderten, dann erschien ein Oelstrahl von anfangs etwa 50 m Höhe. Nachdem dann dieses Bohrloch von Kind etwas tiefer gebohrt war, lieferte es täglich über 800 t oder jährlich für 8 760 000 Rubel Oel. — Die Mammuthquelle in Baku lieferte anfangs stündlich 500 t Erdöl in einem 67 m hohen Strahle (J. 1888, 73). —

Vorkommen. Die Menge des bei Wieze vorkommenden Erdöles wird auf 5 Millionen t geschätzt. Auf den Wiesen bei den Dörfern Oedesse und Edemissen sammelt sich in sog. Fettlöchern oder Theerkuhlen Erdöl, welches abgeschöpft wird. Die hier eingerichtete Oelgewinnung (Oelheim) ist leider durch „Gründung“ in Misskredit gekommen (vgl. J. 1883, 1251). In der Nähe von Hannover tritt in einem kleinen Brunnen, der im Thon (Senon) steht, etwas dunkles Oel zu Tage, das zu Wagenschmiere verwendet wird. Kaum 1 km davon liegt der bekannte Asphaltbruch von Limmer, welcher zum oberen Jura gehört. Ausserdem findet sich Asphalt bei Vorwohle im südlichen Hils und Bergtheer bei Verden. Auch die Bohrungen bei Heide in Holstein haben beträchtliche Mengen Erdöl nachgewiesen. Die hier erschlossene, 300 m mächtige weisse Kreide enthält etwa 13 Proc. Oel, so dass hier etwa 15 Millionen t Erdöl lagern.

Von deutschen Erdölvorkommen ist besonders zu beachten das Elsasser bei Hagenau, Lobsann, Pechelbronn und Schwabweiler. Hier ist namentlich der miocene Sand von dem Oel durchdrungen. Man gewann in Pechelbronn seit dem Jahre 1785, in Schwabweiler seit 1841 mittels 68 und 83 m tiefer Schächte aussickerndes dickflüssiges Erdöl und ölhaltigen Sand, der in Schwabweiler abdestillirt wurde. Seit 1889 wird das Erdöl aus 150 bis 300 m tiefen Bohrlöchern gewonnen, von denen einige Springquellen liefern (J. 1894, 27; 1895, 17).

Für Oesterreich ist besonders Galizien wichtig (J. 1892, 30). An den südlichen Abhängen der Karpathen erstreckt sich in Ungarn ein Erdölzug, der jedoch noch nicht ausgebeutet wird, namentlich im Gebiet von Buch, Zemplin, Ungh-Bereg bis in die Marmaros und nach Siebenbürgen und Oesterreichisch-Schlesien. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Niederösterreich, Salzburg, Kärnthen, Tirol, Kroatien, Dalmatien, der Militärgrenze (J. 1888, 71; 1892, 28).

Rumänien hat Erdöl namentlich im District Prahova; jährlich werden etwa 100 000 t rohes Oel gewonnen, welches namentlich in Braila verarbeitet wird. Ausserdem ist Erdöl bei Mojanestin in der Moldau nachgewiesen (J. 1897, 30).

Griechenland hat auf der Insel Zante bei Keri Erdöl; eine Gesellschaft schöpft jährlich aus einem Brunnen mittels Pumpen etwa 400 Fässer.

Russland hat Erdöl in der Krim, im Kaukasus, namentlich im Gouvernement Baku auf der Insel Apscheron, berühmt durch die heiligen Feuer, Tiflis u. s. w. Erdöl ist ferner nach-

1) Windakiewicz: Das Erdöl und Erdwachs in Galizien (Wien 1875); J. 1897, 33.

gewiesen in Sibirien an der Petschora und neuerdings reiche Lager von Chandor im Wolgagouvernement im Ssamaraschen und Ssimbirskschen Gebiete an der Wolga. Bei Baku springen zuweilen Oelfontainen von 60 m Höhe und fliesst dann oft die Naphta theilweise unbenutzt ab (vgl. J. 1877, 1025; 1882, 1085; 1886, 1075; 1889, 18; 1890, 33; 1892, 28).

In Asien findet sich ferner Erdöl in Ostindien, am Euphrat, bei Doulokee in Persien, in Birma (Rangoon), bei Yenau Gyong, auf Java (J. 1897, 36 u. 157), in China und Japan.

In Centralafrika wurde stark paraffinhaltiges Erdöl entdeckt. Auch in Südaustralien bei Gimarocha und auf Neuseeland ist Erdöl gefunden.

Amerika hat Erdöl auf Cuba, Trinidad und Barbados, in Mexiko, Venezuela, Ecuador, Peru (J. 1895, 19), Bolivia, Brasilien und reiche Quellen in der argentinischen Provinz Jujuy. Besonders reich an Erdöl ist aber Nordamerika. Die eigentliche Oelregion Pennsylvaniens ist ein schmaler, etwa 100 km langer Landstrich, der sich in SSW — NNO-Richtung zwischen dem Eriesee und Pittsburg hinzieht. Ohio lieferte 1876 erst 31 763 Fass, 1889 aber 12 471 965 Fass (J. 1894, 35). Zwischen dem Eriesee und Huronsee in der Grafschaft Enniskillen, namentlich in den Bezirken Bothwell, Lambion und Kent, liegt das technisch wichtige Erdölvorkommen Canadas. Westvirginien, Kentucky, Tennessee liefern ebenfalls Oel; Argentinien, Venezuela (J. 1888, 72) verdienen Beachtung.

Entstehung des Erdöles. Nach Berthelot sollen sich im Innern der Erde aus Kohlensäure und Alkalimetallen Acetylüre bilden, die mit Wasserstoff Acetylen (C_2H_2) geben, aus dem Erdöl und theerähnliche Producte entstehen. Diese Hypothese, sowie die von Mendelejeff (J. 1877, 1073) und ähnliche sind sehr unwahrscheinlich. (Vgl. J. 1889, 17; 1890, 33; 1892, 24.) Sicher ist die Bildung von Erdöl durch Zersetzung von Organismen. Nach St. Hunt sind es ausschliesslich Meerespflanzen, namentlich Algen, bei deren langsamer Zersetzung unter Meerwasser, welchem das die Erdölquellen begleitende Salz entstammt, Gase und bituminöse Stoffe entstanden, die, durch übergelagerte thonige Gebirgsschichten eingeschlossen, das Erdöl bildeten. Dieser Ansicht wird entgegengehalten, dass Steinöl auch oft unmittelbar aus Steinkohlenflötzen hervortritt, welche aus Landpflanzen gebildet worden sind. Auch Windakiewicz hält das Erdöl lediglich pflanzlichen Ursprunges, da dasselbe kein Ammoniak enthalte.

Im Gegensatz hierzu meint Höfer, man dürfe nur thierische Reste (Saurier, Fische, Mollusken) als Ausgangspunkt zur Erklärung der Erölbildung mit Sicherheit voraussetzen, aus welchen sich unter Mitwirkung der Erdwärme durch eine allmähliche Destillation unter entsprechendem Drucke das Rohöl gebildet hat. — Schon früher hatte Bertels angegeben, dass die Naphta im Kaukasus durch die Zersetzung von Mollusken entstanden sei. — Nach Müller (J. 1878, 1113) häuften sich am Boden der Urmeere die zahllosen thierischen Leichen ganzer Schöpfungsperioden an, wurden mit Schlamm bedeckt und bildeten nun durch langsame Zersetzung das Erdöl. Nach Fraas entstammen die in Syrien auftretenden bituminösen Ablagerungen (Asphalt u. s. w.) der Thierwelt des Kreidemeeres. Der in den oberen Schichten der Juraformation vorkommende, von Erdöl begleitete Asphalt in Limmer bei Hannover ist ebenfalls thierischen Ursprunges. Diese Theorie ist neuerdings durch sorgfältige Versuche von Engler (J. 1888, 62; 1889, 14; 1892, 23; 1893, 61; 1896, 22) wesentlich unterstützt, indem er zeigte, dass thierische Fette durch Destillation unter Druck in künstliches Erdöl übergeführt werden. Berücksichtigt man, dass unsere Erdrinde gewaltige Ablagerungen von Muschelkalk, von Fischresten u. s. w. aufweist, so spricht es für den Zusammenhang der Restproducte dieses Lebens mit dem Erdöl, dass wir fast überall mit dem letzteren Wasser auftreten sehen, welches sich durch ganz besonders hohen Salzgehalt auszeichnet.

Erdölgewinnung. Das Erdöl wird fast ausschliesslich durch tiefe Bohrlöcher gewonnen. Es ist bemerkenswerth, dass die früher so ergiebige, nördlich von Franklin gelegene obere Oelregion Pennsylvaniens innerhalb zehn Jahren fast völlig erschöpft ist, dass nur noch die südlich gelegene untere Oelregion Erdöl liefert. Die Quellen in Canada versiegen im Durchschnitt nach drei Jahren. Da das gesammte Erträgniss einer Quelle im Durchschnitt 10 540 hl beträgt, 15 Proc. der Bohrungen in Pennsylvanien aber resultatlos bleiben, so berechnet Höfer die Selbstkosten für 1 hl Rohöl zu 5,8 Mark an der Quelle, nach dem Transport desselben mittels eiserner Röhren stellt sich der Preis für den Unternehmer am Bahngeleise auf 6,5 Mark oder für 1 Fass (1 Barrel oder Fass = 42 Gallons = 159 *l*) auf 2,58 Dollar. Für Galizien ergibt sich nach Strippelmann der Selbstkostenpreis von 100 k Rohöl zu 6,1 Mark.

Die Production an Rohöl in Pennsylvanien stieg von 1859: 2000 Fass (zu 159 *l*) bis 1889 auf 21 Millionen Fass. Die Erdölproduction der Vereinigten Staaten betrug 1896 nach Rothwell 8 364 631 t.

Erdölproduction der ganzen Erde betrug etwa (je 1000 t):

1870	840
1875	1940
1880	4310
1885	5200
1890	12000
1895	14000
1896	15000

Davon lieferte Russland (Kaukasus):

1860	1500 t
1870	28728
1880	358300
1890	3985911
1896	6650000

Erdölproduction und Einfuhr betrug für Deutschland:

	Production	Einfuhr	
		Menge	Werth (1000 Mark)
1880	1309 t	266587 t	48652
1885	5815	482189	69918
1890	14900	646804	73089
1895	17051	—	76321
1896	20395	—	74790
1897	—	—	80000

Galizien lieferte 1880 32000 t, 1890 130000 t, 1896 188600 t Erdöl; Rumänien jährlich etwa 100000 t.

Naturgas. Im September 1886 wurde das erste erfolgreiche Bohrloch zu Eaton (Delaware Caj.) abgeteuft; die dermalige Bohrlochzahl wird auf 1500 geschätzt. Das Gasfeld ist etwa 13000 qkm, die Hälfte gäb „gasers" (Gasbohrungen) erster Güte, welche 243 bis 305 m Tiefe haben und durchweg ihr Gas aus dem Trenton-Kalkstein (Silur, D. Barr.) bekommen, wie dies auch in Ohio der Fall ist, wodurch auch die grosse Aehnlichkeit der Zusammensetzung erklärt wird:

	Ohio			Indiana			
	Fastoria	Findlay	St. Mary's	Muncie	Anderson	Kokoma	Marion
Wasserstoff	1,89	1,64	1,94	2,35	1,86	1,42	1,20
Sumpfgas	92,84	93,35	93,85	92,67	93,07	94,16	93,57
Oelbildendes Gas	0,29	0,35	0,20	0,25	0,47	0,30	0,15
Kohlenoxyd	0,55	0,41	0,44	0,45	0,73	0,55	0,60
Kohlensäure	0,20	0,25	0,23	0,25	0,26	0,29	0,30
Sauerstoff	0,35	0,39	0,35	0,35	0,42	0,30	0,55
Stickstoff	3,82	3,41	2,98	3,53	3,02	2,80	3,42
Schwefelwasserstoff	0,15	0,20	0,21	0,15	0,15	0,18	0,20

Der Werth dieses natürlichen Gases, welches für Dampfkessel, Schmelzöfen u. dgl. verwendet wird, wurde im J. 1888 auf 23 Millionen Dollar geschätzt, 1896 nur noch auf 13 Millionen, da der Gasdruck bedeutend nachgelassen hat, so dass diese Kraftquelle bald wieder versiegen wird. (J. 1887, 87; 1890, 40; 1894, 50; 1897, 158.)

Erdöl ist eine dünnflüssige bis butterartige, wasserklare bis schwarze Flüssigkeit, häufig mit einem blauen Schiller, deren spec. Gewicht meist zwischen 0,8 und 0,96 schwankt.

Nach Boussingault enthält das Oel von Pechelbronn Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}, das Petrolen entspricht der Formel C_9H_{16}; Blanchet und Sell fanden bei ihren Untersuchungen Verbindungen C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}, Warren de la Rue und Müller C_nH_{2n} und C_nH_{2n+1}. Das Oel aus Sehnde entspricht C_nH_{2n}, nach den Untersuchungen von Uelsmann entspricht dasselbe aber der Reihe C_nH_{2n+2}. Bussenius stellte aus den zwischen 90° und 140° siedenden Producten angeblich ein Trinitropetrol $C_8H_7(NO_2)_3$ her, nach Eisenstuck ein Gemenge vorwiegend von

$C_9H_7(NO_2)_3$ und $C_8H_7(NO_2)_3$. Nach Le Bell besteht das Steinöl des Niederrheins aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe; Joffre fand im Erdöl von Bruxière la Grue und Cordesse Kohlenwasserstoffe, die von Schwefelsäure absorbirt wurden, der Reihe C_nH_{2n} und nicht davon gelöste der Reihe C_nH_{2n+2}, namentlich von C_8H_{18} bis $C_{17}H_{36}$. In dem pennsylvanischen Erdöl fand Warren C_6H_{14}, Pelouze und Cahours als flüchtigsten Bestandtheil C_5H_{12}, Lefèbure C_4H_{10} und C_3H_8, Ronalds C_3H_8 und C_2H_6. Nach den Untersuchungen von Chandler und Schorlemmer enthält das Oel folgende Kohlenwasserstoffe:

Namen (C_nH_{2n+2})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht	Namen (C_nH_{2n})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Aethan . .	C_2H_6	Gas	—	Aethylen . .	C_2H_4	Gas	0,978
Propan . .	C_3H_8	—17°	—	Propylen . .	C_3H_6	—18°	—
Butan . . .	C_4H_{10}	+ 1	0,600	Butylen . .	C_4H_8	+ 3	—
Pentan . .	C_5H_{12}	30	0,628	Amylen . .	C_5H_{10}	35	0,663
Hexan . .	C_6H_{14}	69	0,664	Hexylen . .	C_6H_{12}	69	—
Heptan . .	C_7H_{16}	97,5	0,699	Heptylen . .	C_7H_{14}	95	—
Octan . . .	C_8H_{18}	125	0,703	Octylen . .	C_8H_{16}	104	—
Nonan . .	C_9H_{20}	136	0,741	Nonylen . .	C_9H_{18}	140	—
Dekan . .	$C_{10}H_{22}$	158	0,770	Dekatylen .	$C_{10}H_{20}$	160	—
Endekan . .	$C_{11}H_{24}$	182	0,765	Endekatylen .	$C_{11}H_{22}$	195	0,782
Dodekan . .	$C_{12}H_{26}$	198	0,776	Dodekatylen .	$C_{12}H_{24}$	216	—
Tridekan . .	$C_{13}H_{28}$	216	0,792	Dekatritylen .	$C_{13}H_{26}$	235	0,791
Tetradekan .	$C_{14}H_{30}$	238	—	Ceten . . .	$C_{16}H_{32}$	275	—
Pentadekan .	$C_{15}H_{32}$	258	—	?	$C_{20}H_{40}$	—	—
Hexadekan .	$C_{16}H_{34}$	288	—	Ceroten . .	$C_{27}H_{54}$	—	—
Octadekan .	$C_{18}H_{38}$	317	—	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	375	—
Eikosan . .	$C_{20}H_{42}$	—	—				
Paraffin . .	$C_{27}H_{56}$	—	—				
Paraffin . .	$C_{30}H_{62}$	370	—				

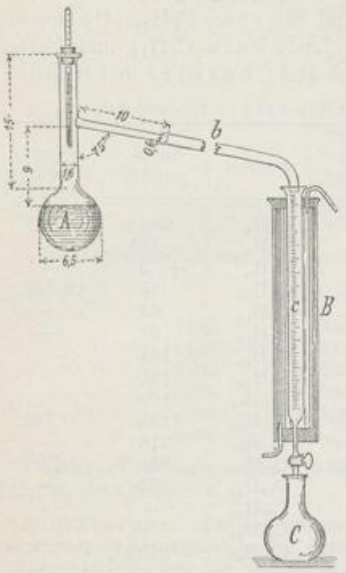
In russischem Petroleumäther überwiegen die nicht normalen Paraffinkohlenwasserstoffe (J. 1897, 61). Normale aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sind ebenfalls in allen Oelen aufgefunden worden; ähnlich verbreitet dürften das Naphtalin und seine Abkömmlinge, sowie die wasserstoffarmen Condensationsproducte der Naphtene sein (J. 1888, 67; 1894, 37; 1897, 61). Zaloziecki (J. 1894) wies im Erdöl Naphtene und Terpene nach. Phenole und organische Säuren sind zwar immer vorhanden, doch bedürfen diese noch eingehenderer Untersuchung. Unter den Säuren sind wahrscheinlich Isomere der Oelsäuren (Carbonsäuren der Naphtene) (J. 1896, 30), auch Fettsäuren vertreten. Ebenso wie die Menge dieser Säuren wechselt auch der Gehalt der Erdöle an asphaltartigen Stoffen, welche als Oxydationsproducte aufzufassen sind. Endlich enthalten sämmtliche Erdöle Schwefel, nach Mabery (J. 1896, 29; 1897, 61) als Alkylsulfide, einige auch Stickstoff (J. 1890, 33).

Durch fractionirte Destillation von amerikanischem Rohöl erhält man im Durchschnitt folgende Producte:

	Procent	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Rhigolen	—	—18°	0,625
Gasolin	1,5	—49°	0,665
Naphta	10	82° bis 150°	0,706 bis 0,742
Benzin	4	—	—
Kerosen	55	etwa 176°	0,804
Paraffinöl	19,5	300°	0,85 bis 0,88
Rückstand und Verlust	10	—	—

Engler verwendete ein rundes Siedekölbchen *A* (Fig. 100) von 6,5 cm Durchmesser mit 1,5 cm weitem, 15 cm langem Hals; Höhe des Entbindungsrohres für die Dämpfe über dem obersten Theil des Kölbchens 6,5 cm. Als Kühlapparat dient das 1 cm weite und im Ganzen 45 cm lange Kupferrohr *b*, zur Aufnahme der Destillate die Glashahnbürette *c* im Kühlcylinder *B*. Hierbei können die Fractionen leicht gewaschen und in dem untergestellten Kölbchen *C* gewogen werden. Für jede Destillation wurden 100 cc Oel genommen und so rasch destillirt, dass minutlich 2 bis 2,5 cc übergingen. Bei jedesmaligem Erreichen eines Fractionspunktes wurde die Lampe weggenommen, das Thermometer um mindestens 20° sinken gelassen und bis zum selben Fractionspunkt so lange wieder erhitzt, als noch merkliche Mengen übergingen. In dieser Weise untersucht, ergaben verschiedene Erdöle in Fractionen von 20 zu 20° zerlegt, die in untenstehender Tabelle zusammengestellten Resultate in g.

Fig. 100.



Rechnet man die unter 300° siedenden Theile zusammen, so ist unter den gewöhnlichen Erdölen das von Tegernsee das leichteste (67 Vol.-Proc.), es folgt unter den deutschen alsdann das der neuen Springquelle (N. 213) von Pechelbronn (39 Vol.-Proc.); das Oelheimer (32 Vol.-Proc.) und das ältere Pechelbronner (N. 146) sind ziemlich gleich schwer. Mit dem neueren Pechelbronner Springquellenöl sehr nahe verwandt ist das in neuerer Zeit zu Ohlungen nächst Hagenau erbohrte Erdöl. — Die verschiedenen Rohöle sind somit sehr verschieden zusammengesetzte Gemische von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Siedepunktes. (Vgl. J. 1890, 33; 1895, 41.)

Rohes Erdöl von	Spec. Gew. bei 17°	Beginn des Siedens °	Bis 130°	130/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/300°	Bis 150° (Essenzen)	150/300° (Brennöl)	Ueber 300° (Rückstände)
Pechelbronn (Elsass) I Bohrloch 146	0,906	155				0,9	1,4	3,2	4,4	4,9	5,4	4,6	—	24,8	—
Pechelbronn II Bohrloch 213	0,885	98	4,3	2,8	3	3,2	2,9	2,9	2,4	3,6	3,7	2,6	7,1	24,3	—
Oelheim (Hannover)	0,899	170	—	—	—	3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8	—	24,4	—
Tegernsee	0,815	55	11,7	6,1	4,8	4,2	3,7	4,3	4,5	5,1	4,7	2,9	17,8	34,4	—
Pennsylvanien I	0,8175	82	10	4,6	4	4	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1	—
Pennsylvanien II	0,8010	74	16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3	3,9	2,5	21,5	29,2	—
Galizien (Sloboda)	0,8235	90	11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05	—
Baku (Bibi-Eybot)	0,8590	91	11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2	—
Baku (Balekhani-(Sabuntschi)	0,810	105	2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6	—

Verarbeitung. Nach Engler enthalten 100 Th. Roherdöl:

	Pennsylvanien	Galizien	Rumänien	Elsass
Leichtflüchtige Oele .	10 bis 20	3 bis 6	4	—
Leuchtöl	60 „ 75	55 „ 65	60 bis 70	35 bis 40
Rückstände	5 „ 10	30 „ 40	25 „ 35	55 „ 60

In den grösseren Raffinerien Baku's fand Engler (J. 1886, 1077) nur die folgenden drei Kesselformen: 1) Stehende schmiedeiserne Kessel, von cylindrischer Gestalt, etwa ebenso hoch als weit, mit nach oben gewölbtem Boden und gewöhnlichem Helm, welcher nach dem Kühler führt. Fassungsraum bei $^3/_4$ bis $^4/_5$ Füllung 80 bis 100 hk. Die Feuerung erfolgt mit Naphtarückständen. — 2) Der sogen. Waggonkessel (Fig. 101 und 102) besteht aus dem aus Schmiedeisenplatten zusammengenieteten, in den grössten Ausführungen 7 m langen, 4 m breiten, 3 m hohen (von der tiefsten Stelle des Bodens bis zum Helm) kastenförmigen Kessel *A*

Fig. 101.

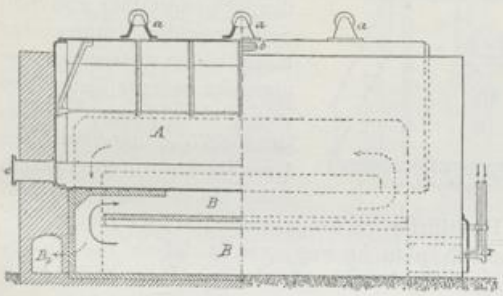
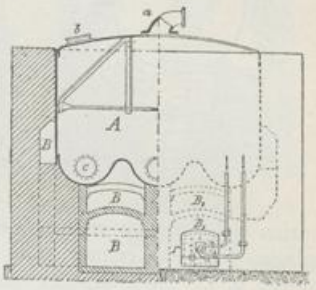


Fig. 102.



mit in der Breite nach dreifach gewelltem Boden, schwach nach oben gewölbtem Deckel und den drei Helmen *a*, welche die Dämpfe nach dem Kühler abführen; *b* ist eine Arbeitsöffnung, *c* sind drei Ablassstutzen für die Rückstände. Die Anordnung der inneren Verstrebungen des Kessels, desgleichen die Einmauerung mit Feuerzügen *B* und B_1, sind aus den Figuren leicht zu entnehmen. Von dem Rückstandbrenner *r* (S. 108) aus, deren zwei neben einander vorhanden sind und welche in die überwölbten Feuerkanäle *B*, B_1 einmünden, schlägt die Flamme zum Schutze des Kesselbodens zuerst unter feuerfesten Gewölben hindurch, wendet sich am Ende des Kessels, dessen Boden hier auch noch mit feuerfesten Steinen verkleidet ist, wieder nach vorn, um dann in die Höhe zu steigen und zu beiden Seiten des Kessels sich zuerst wieder rückwärts, dann abwärts zu wenden und durch den Feuerkanal B_2 in den Schornstein zu entweichen. Die Destillation wird durch Einleiten gespannten Wasserdampfes unterstützt. Bei einem Fassungsvermögen eines solchen Kessels (kleinere Sorte) von etwa 350 hk und einer Füllung mit 300 hk Rohöl können in 24 Stunden $2^1/_2$ Destillationen ausgeführt, also 700 bis 800 hk Rohnaphta destillirt werden, was einer ungefähren täglichen Erzeugung von 200 bis 250 hk Kerosin entspricht. Die frühere Einmauerung, wobei die Stützmauern in die Vertiefungen des gewellten Bodens eingriffen, so dass die Auswölbungen nach unten frei lagen und drei Feuerräume entstanden, hat man wegen rascher Zerstörung des Kesselbodens verlassen. — 3) Walzenkessel. Ein solcher hat cylindrische Gestalt und ist in Fig. 103 u. 104 (S. 106) in Querschnitt und Aufriss abgebildet. Als Material dienen ebenfalls 10 mm dicke Schmiedeisenplatten; die Länge schwankt zwischen 5 und 6 m, der Durchmesser zwischen 2 und 3 m; die kleineren fassen bei $^3/_4$ bis $^4/_5$ Füllung etwa 170 hk (1000 Pud), die grössten 270 hk. Der Kessel *A* liegt an beiden Enden auf eingemauerten Schienen *a* auf und ist ausserdem durch eine Reihe neben einander an den Kessel genieteter Lappen im Mauerwerke festgehalten. Gegen Uebersteigen der Flüssigkeit ist ein grosser Dom *B* aufgesetzt, aus dem die Oeldämpfe durch eine Oeffnung *c* in eine eiserne Rohrleitung von gleicher Weite entweichen, durch welche sie dann nach dem Kühler geführt werden. Der

Rückstandsbrenner wird bei C eingeführt, seine Flamme schlägt zunächst unter dem Gewölbe hindurch, tritt am entgegengesetzten Ende über das Gewölbe in den Raum C_1, zieht in entgegengesetzter Richtung unmittelbar unter dem Kessel nach vorn, vertheilt sich hier, um in ursprünglicher Richtung zu beiden Seiten des Kessels, durch C_2, in den gemeinsamen Abzugskanal und in den Schornstein zu gelangen. Falls man die Rückstandsflamme unmittelbar, also ohne Schutzgewölbe, unter den Kesselboden treten lässt, so muss der bedeutenden Hitze wegen der Brenner mindestens 1,75 m unterhalb des Kesselbodens angebracht sein. In den meisten Raffinerien steht immer eine grössere Zahl Destillirkessel neben einander und hinter denselben läuft ein gemeinsames Rohr n mit Naphta hinweg, von welchem aus Zweigröhren n_1 zur Speisung der einzelnen Kessel abgehen, desgleichen ein Dampfrohr d mit mit Zweigrohr d_1, um die Destillation in jedem einzelnen Kessel durch Einleitung von gespanntem Dampf unterstützen zu können. E ist das an der tiefsten Stelle des Kessels eingesetzte Abflussrohr für die Rückstände. Das Mannloch m dient zum Reinigen des Kessels. Als Kühler werden bei der Kerosindestillation durchweg Wasserkühler verwendet; sie sind in den meisten Fabriken hinter den Destillirkesseln aufgestellt und stehen mittels eiserner Röhren mit den Kesselhelmen unmittelbar oder unter Einschaltung von ein oder zwei Dephlegmatoren in Verbindung.

Fig. 103.

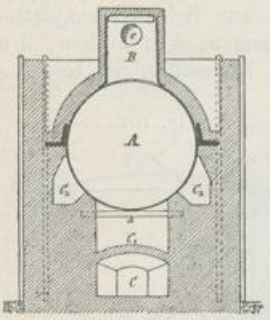
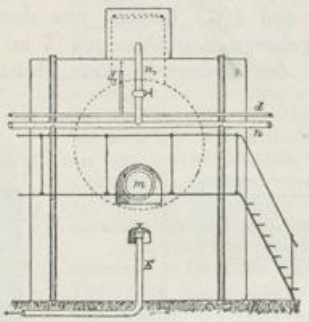


Fig. 104.



Von sonstigen Destillirkesseln ist der Flammrohrkessel von Popelka zu erwähnen, bei welchem in dem unteren Theile des elliptischen Kessels ein Feuerrohr a (Fig. 105 und 106) eingebaut ist, welches durchgehends geschweisst ist, an dessen Ende ein angeschweisstes Wellrohr b sich befindet und welches an einen vorderen und hinteren Boden angeschweisst ist, der mit dem eigentlichen Kesselboden vernietet ist. Die Einschaltung des Wellrohrstückes hat den Zweck, die Dilation des Feuerrohres zu ermöglichen. Aus demselben Grunde sind die Böden g des Kessels flach durchgeführt. Hierdurch erhält man einen niet- und nahtlosen ersten Feuerzug. Der zweite Zug bestreicht die seitlichen Wände des Kessels durch die Kanäle c, und auch bei diesem treffen die Heizgase bei einer Kessellänge bis 7 m ausser einigen Bodennieten keine Quernaht und Niete. Dasselbe gilt auch für den dritten Zug d, welcher unterhalb des Kessels geführt ist. Durch die stetige Wallung des Rohpetroleums oberhalb des Feuerrohres und in Folge dessen convexer Form soll sich der ausscheidende Koks am untersten Punkt des Kessels ansammeln, wo ein Ausglühen der Bleche im dritten Zuge ausgeschlossen ist. Um die freie Ausdehnung des Destillirkessels zu ermöglichen und doch die Vorfeuerung vor zerstörenden Wirkungen zu schützen, ist das erste Pratzenpaar e bei der Vorfeuerung starr mit dem Mauerwerk verbunden, die anderen Pratzen sind jedoch mit Rolllagern versehen. (J. 1895.)

Rückstandsfeuerung. Bei dem fast gänzlichen Mangel an Holz und Kohlen in der Umgebung Baku's hat man sich in den dortigen Raffinerien von Anfang an darauf eingerichtet, die bei der Destillation in grosser Menge (etwa 55 bis 60 Proc.) hinterbleibenden schwersiedenden Rückstände, dortselbst von den tartarischen Arbeitern

„Massud“, von den Russen „Astatki“ genannt, als Brennstoff zu benutzen. Für die Destillation von 100 Th. Rohnaphta auf Kerosin werden 3 bis 4 Th. Rückstände verbraucht. — Der Rückstandsbrenner, dort „Forsunka“ genannt, kommt in

Fig. 105.

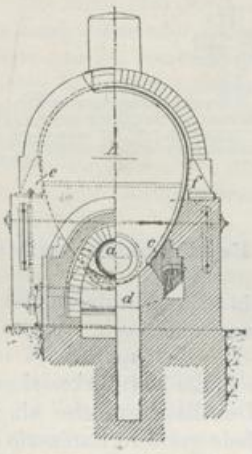
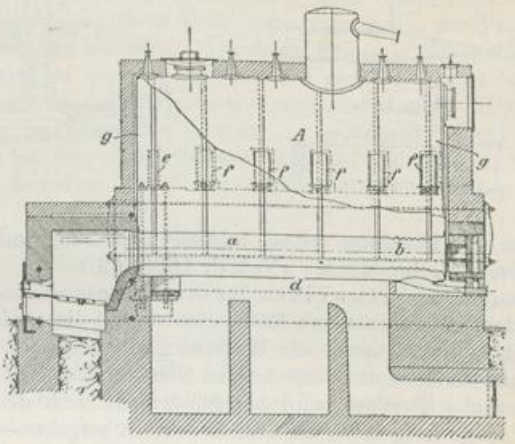


Fig. 106.



den verschiedenartigsten Formen zur Anwendung. Immer läuft es darauf hinaus, dass die Rückstände durch gespannten Wasserdampf zerstäubt und dann verbrannt werden. Zerstäubung mittels Luft hat sich nicht bewährt, die frei zutretende Luft reicht zur Verbrennung vollständig aus und schon dabei können Flammentemperaturen erzielt werden, welche das Schmiedeisen zum Schmelzen bringen. Aus diesem Grunde müssen auch Kesselboden, Heizröhren u. dgl. vor zu unmittelbarer Berührung mit der Flamme der Forsunka geschützt werden. Die Fig. 107 (S. 108) zeigt eine in Baku vielfach verwendete Forsunka; sie besteht aus dem 26 mm lichtweiten Eisenrohre *D*, das an seinem vorderen Ende platt geschlagen ist, so dass nur noch ein etwa 0,5 bis 1 mm weiter Schlitz offen bleibt, durch welchen der durch dieses Rohr geleitete Wasserdampf hervordringen kann. Die Zuleitung der Rückstände erfolgt durch Rohr *N*, wobei das aus demselben ausfliessende dicke Oel in einem napfartigen Aufsatz sich vertheilt, um am vordersten Ende über den Dampfschlitz herunter zu fliessen, durch den ausströmenden Dampf aufs feinste zerstäubt und dann verbrannt zu werden. Die Anordnung dieser Forsunka unter einem Destillirkessel ergibt sich aus Fig. 101 und 102 (S. 105). Je nachdem man der Röhre *D* die Form von Fig. 108 (S. 108) ertheilt, nimmt der entstehende Flammenbüschel eine mehr spitze, breite oder mittlere Form an. Durch Hähne, welche sich in der Verlängerung der Röhren *N* und *D* finden, wird der richtige Zutritt von Dampf und Rückständen geregelt. — Eine zweite häufig angewendete Forsunka, System Brand, ist in Fig. 109 (S. 108) abgebildet. Durch das Gussstück *a* aus Messing gehen Röhren *b* und *m* hindurch, erstere für die bei *N* eintretenden Rückstände, letztere für Wasserdampf, der bei *D* zutritt. Die Rückstände treten durch einen ringförmigen, mittels Kegels *f* vom Griffe *h* und Spindel *g* zu verstellenden Schlitz aus, während der Dampf durch einen um diesen angeordneten Schlitz entweicht. Zwischen Kegel *f* und dem ebenfalls verstellbaren Kopfstück *i* vermischen sich beide und treten bei *s* als feiner Strahlenbüschel aus, welcher angezündet wird. Die Regelung von Dampf und Rückständen erfolgt nicht mittels der Hähne *o* und *l*, welche bei Gebrauch des Brenners vollständig

geöffnet sind, sondern durch das Verstellen des Kegels *f*. Die Vorzüge der Forsunken-Feuerung bestehen in sehr hoher Heizkraft, geringem Raume für den Brennstoffvorrath

Fig. 107.

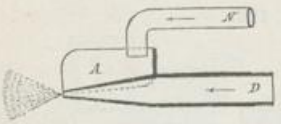


Fig. 108.

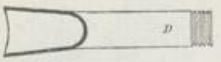
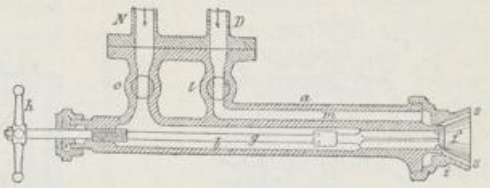


Fig. 109.



und für die Feuerung selbst, leichter Bedienung und Regulirbarkeit, sowie endlich rauchfreier Verbrennung. (Vgl. J. 1893, 63.)

Bei der absatzweisen Destillation werden in kleinen Anlagen Baku's die stehenden, in den grösseren Raffinerien sowohl diese, als auch die sogen. Waggonkessel, neuerdings jedoch meist die Walzenkessel verwendet. Die Rohnaphta wird in allen kleineren Anlagen aus dem eisernen Behälter unmittelbar in die Destillirkessel geleitet, die Forsunka (Brenner) wird angezündet, dadurch der Destillationsprocess eingeleitet und so lange fortgesetzt, als noch Leuchtöl übergeht. — Jede grössere Raffinerie besitzt einen oder mehrere frei stehende eiserne Behälter, worin die Naphta vor der Destillation zum vollständigen Absetzen von Sand, Wasser u. dgl. vor ihrer Weiterverarbeitung immer einige Tage ruhig stehen soll. Diese Behälter stehen entweder so hoch, dass die Naphta durch die unten abzweigende Eisenrohrleitung von selbst in die Destillirkessel abläuft, oder aber es sind Pumpen, bez. Druckkessel in die Leitung eingeschaltet, durch welche die Naphta gehoben werden kann. Ausserdem fliesst die letztere in den besser eingerichteten Anlagen nicht unmittelbar in die Destillirkessel, sondern wird vorher mittels der von vorausgehenden Destillationen stammenden, sehr heissen Rückstände auf 80 bis 130° vorgewärmt. Es geschieht dies entweder in der Weise, dass man die Rohnaphta in Röhren durch die in grossen Behältern befindlichen Rückstände hindurchfliessen lässt, oder aber, indem man umgekehrt die heissen Rückstände auf dem Wege ihrer Ableitung aus dem Destillirkessel in die Aufbewahrungsbehälter in eisernen Röhren durch grosse Kasten aus Eisenblech hindurch leitet, in welchen sich die nachher zu destillirende Rohnaphta befindet. Durch dieses Vorwärmen erzielt man den doppelten Vortheil einer Ersparung an Heizmaterial, sowie einer Schonung des Destillirkessels, welcher, selbst noch heiss, auf diese Art vor zu plötzlicher Abkühlung geschützt wird. Die kalte oder vorgewärmte Rohnaphta wird in den Destillirkessel bis zu $^3/_4$ oder $^4/_5$ Füllung desselben eingeleitet. Noch während des Füllens wird die Forsunka angezündet und erst wieder gelöscht, wenn die letzten Theile Kerosin übergegangen sind. Der bei der Kerosindestillation allgemein verwendete gespannte Dampf wird entweder bald nach Anheizen des Kessels, oder erst später angestellt und tritt meistens durch ein der ganzen Länge des Kessels nach liegendes, siebförmig durchlochtes Dampfrohr in die Naphta ein. Die aus dem Kessel entweichenden Dämpfe gehen entweder unmittelbar in den Kühler, oder, wie bereits erwähnt, erst in die Separatoren, wo die schwereren Theile zurückgehalten werden. Beim Auslaufe des Oeles wird dessen specifisches Gewicht unter ununterbrochener Prüfung gehalten und je nach diesem Befunde leitet man das Product in Rinnen, welche nach den Behältern für Benzine und Kerosine führen. Seltener für die Benzine, meist dagegen für die Kerosine theilt man

den Ablauf noch in verschiedene Unterfractionen, durch deren Vermischung in bestimmten Verhältnissen man dann die Handelsmarken verschiedenster Art herstellt: die feinsten nur aus den Mittelfractionen, den sogen. Herzbestandtheilen, die geringsten aus den Anfangs- und Endfractionen unter Ausschluss der Herzbestandtheile, mittlere Sorten durch Untereinandermengen der verschiedensten Theile (vgl. J. 1897, 42 u. 49). — Die meist über 300° heissen Rückstände lässt man durch Oeffnen des Ablassventiles unmittelbar oder unter Benutzung ihrer Hitze zum Vorwärmen der Naphta in gemauerte und gut cementirte Behälter ablaufen. Der leere Kessel bleibt zur Abkühlung einige Zeit offen stehen; alsdann wird er wieder frisch gefüllt. In 24 Stunden können durchschnittlich $2^1/_2$, höchstens 3 Destillationen ausgeführt werden. Die jedesmalige Füllung Rohöl beträgt in den stehenden Kesseln (in grossen Fabriken) 80 bis 100, in den Waggonkesseln 300 bis 400, in den Walzenkesseln 170 bis 270 hk, woraus sich die tägliche Leistung unter Annahme von 27 bis 33 Proc. Kerosinausbeute leicht berechnen lässt.

Die stetige Destillation kommt in Walzenkesseln, welche 170 bis 200 hk Naphta fassen, zur Ausführung; 18 solcher Kessel, welche in einer Reihe neben einander liegen, bilden immer ein System, in dessen ersten Kessel die Naphta einfliesst, von da in den zweiten übertritt u. s. w., um aus dem letzten, dem 18., von den leichten Oelen und den Leuchtölen befreit, als Rückstand abzulaufen. Jeder folgende Kessel liegt um einige Centimeter tiefer als der vorhergehende. Die 4 ersten Kessel, etwas grösser als die 14 folgenden, haben eine Feuerung nach Art der Cornwallkessel und dienen zum Abtreiben des Benzins, überhaupt der leichten Oele, weshalb sie kurzweg „Benzinkessel“ genannt werden, während aus den folgenden, den „Kerosinkesseln“, das Leuchtöl abdestillirt wird. Ihre allgemeine Form entspricht den Figuren 103 u. 104 (S. 106).

Auf die Vorschläge zur ununterbrochenen fractionirten Destillation des Erdöles von Mason (J. 1893, 64) und Schuchow (J. 1888, 75; 1893, 66) sei verwiesen.

Die chemische Reinigung des durch die Destillation gewonnenen Kerosins wird in den Raffinerien von Baku durch eine Behandlung des Oeles mit Schwefelsäure, Aetznatron und Wasser bewerkstelligt. Die Apparate bestehen durchweg aus zwei treppenartig übereinander aufgestellten eisernen Behältern von cylindrischer Gestalt mit trichterförmigem Boden und Ablassventil an der tiefsten Stelle desselben, so dass der Inhalt des höher stehenden Behälters bequem nach dem tieferen und von diesem in die Sammelbehälter zur Aufbewahrung abgelassen werden kann. Je nach Umfang des Betriebes fasst ein solcher Behälter in den grösseren Raffinerien 1000 bis 2000 hk Kerosin. Der höher stehende Behälter, welcher zur Behandlung des Oeles mit Schwefelsäure dient, ist mit Blei ausgeschlagen; ausserdem liegt über demselben ein bleierner Röhrenkranz, aus welchem die Schwefelsäure durch feine Löcher zugeleitet werden kann, ferner ein Drehkreuz zum Ausspritzen von Wasser nach Art eines Segner'schen Wasserrades und endlich ist jeder Behälter, da das Ganze im Freien steht, mit Blechdach versehen, welches entweder unmittelbar auf dem Behälter aufsitzt, oder aber zur besseren Beobachtung des Inhaltes in 0,5 bis 1 m Höhe darüber. Zum Schutze vor den bei der chemischen Reinigung entweichenden Dämpfen ist dann der Zwischenraum zwischen Behälter und Deckel wohl auch mit Glasfenstern verschlossen und befinden sich im Deckel Klappen, welche während des Processes geöffnet sind. Die Mischung des Oeles mit den Chemikalien erfolgt mittels Luft, welche aus einer Druckpumpe kommt und durch ein senkrecht bis zur tiefsten Stelle des Kesselbodens eingesetztes Blei- bez. Eisenrohr, welches unten entweder in Gestalt einer sog. Spinne verzweigt oder auch nur, der häufigere Fall, gerade abgeschnitten ist, eintritt.

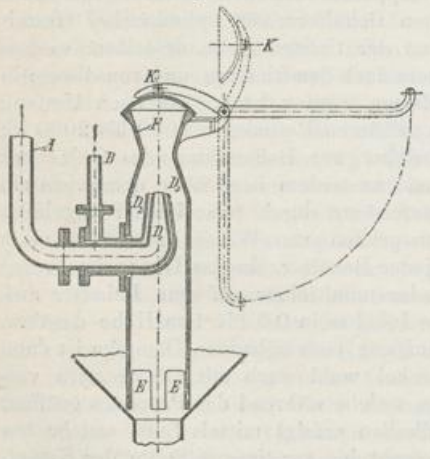
Zur Beobachtung und Bedienung der Apparate laufen um den Rand der Behälter eiserne, durch Treppen zu ersteigende Galerien herum.

Zuerst erfolgt die Säuerung des Oeles durch innige Mischung desselben mit concentrirter Schwefelsäure von mindestens 92 Proc. Hydratgehalt. Die Menge der Schwefelsäure wechselt und muss um so grösser genommen werden, je rascher das Oel destillirt worden ist. Die geringste Menge war 0,6 Proc. vom Gewichte des Kerosins; in gut geleiteten Betrieben stieg dieselbe nicht über 0,9 Proc., nur ausnahmsweise über 1 Proc. Die Säure strömt unter Lufteindrücken und Rühren des Oeles langsam durch den Röhrenkranz zu und wird etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden weiter gemischt, wobei Erwärmung des Oeles unter Entwickelung von Schwefligsäure eintritt. Man lässt absitzen, giesst die unten abgesetzte Schwefelsäure durch ein besonderes Zweigrohr ab, um sie bei einer folgenden Behandlung wiederholt zu verwerthen, und versetzt das Kerosin ein zweites Mal mit frischer Säure. Es kommt sonach jeder Posten Säure 2mal zur Verwendung und wird das Kerosin 2mal mit Säure behandelt. Nach der zweiten Säuerung folgt ein Waschprocess mit kaltem Wasser, wobei jedoch letzteres mittels des Drehkreuzes nur aufgespritzt und nicht mehr besonders mit dem Oele gemischt wird, weil die Wiederscheidung eine zu langwierige wäre.

Nach etwa einstündiger Klärung folgt das Ablassen und Ueberleiten in den tiefer stehenden Behälter und die Behandlung mit Natronlauge. Dabei empfiehlt es sich, zuerst eine stärkere (1,28 bis 1,35 spec. Gew.), dann, für leichtere Klärung, eine dünnere Lauge zu nehmen, also 2mal hinter einander zu laugen. Die Menge des Aetznatrons richtet sich nach dem Säuregehalte des Oeles; bei richtiger Vorarbeit sollen nicht über 0,3 Proc. gebraucht werden. Manche arbeiten dabei mit Lackmuspapier genau auf neutrale Reaction. Nach Behandlung mit Natronlauge darf nicht mehr mit Wasser gewaschen werden, weil die geringe Menge gelöster Natronseife dabei sich zersetzt und nur schwer zu beseitigende Trübung bewirkt. (Vgl. J. 1890, 39; 1895, 33; 1897, 37.)

Der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlene Mischapparat besteht aus einem cylindrischen Gehäuse D_3 (Fig. 110), in welches zwei concentrisch in einander steckende kegelförmige Düsen D_1 und D_2 münden. Der inneren Düse D_1 wird durch Rohr A Druckluft bez. Gas oder Druckflüssigkeit und dem Zwischenraum zwischen Düsen D_1 und D_2 durch Rohr B die zu zerstäubende Säure zugeführt. Oberhalb der Düsenmündungen hat das Gehäuse eine kegelförmige Verengung und darüber eine trichterförmige Erweiterung F, welche durch eine Klappe K verschliessbar ist. Das untere Ende des Gehäuses ist mit Schlitzen E versehen, um die zu reinigende Flüssigkeit eintreten zu lassen. — Der Apparat wird am tiefsten Punkt eines mit Rohöl bez. Destillaten desselben gefüllten Kessels aufgestellt, das Gehäuse füllt sich mit dem Oel, und der Apparat wird dadurch in Thätigkeit gesetzt, dass durch A und somit durch die innere Düse D_1 Luft oder Gase unter Druck eingepresst werden. Dieser Strahl bewirkt bei geöffneter Klappe K eine heftige Aufwärtsbewegung des Oeles im Apparat von E

Fig. 110.



nach F. In dem Rührwerk wird das jeweilig zu reinigende Destillat central aufsteigen und darauf wieder dem tiefsten Punkt zuströmen, wo es bei E in den Apparat eingesaugt wird und dann von Neuem in den Kreislauf eintritt. Durch die Leitung B fliesst die rauchende Schwefelsäure zu. In dem Augenblick, wo sie zwischen die Berührungsflächen des aus D_1 kommenden Luft- bez. Gasstromes und des in D_3 befindlichen Oelstromes von verschiedener Geschwindigkeit gelangt, wird sie mitgerissen, zwischen jenen Flächen fein zerrieben und in diesem zerstäubten Zustande dem in dem Apparat aufsteigenden Oel zugemischt. Ist die Zerstäubung beendet, so schliesst man die Klappe und lässt so viel Druckluft durch A in den Apparat eintreten, dass sie, bei E austretend, das Oel in wallende Bewegung bringt. Dadurch erzielt man ein rasches Sichzusammenballen der fein vertheilten Säureharztheilchen und ein schnelles Absetzen des Säureharzes nach Beendigung der Luftrührung. In der Abklärungsperiode verhindert die geschlossene Klappe A, dass Säureharze in den Apparat und in die Düsen gelangen können. Der Apparat ist so eingerichtet, dass die aus dem Oel sich absetzenden Säureharze überall von demselben abfliessen.

Es wird $^1/_3$ bis $^2/_3$ Oleum gegenüber der Verwendung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure verbraucht. Die vortheilhafte Stärke schwankt bei Benzin zwischen 20 und 60 Proc., bei Petroleum zwischen 10 und 20 Proc., bei Schmieröl zwischen 5 und 20 Proc., bei Vaselin zwischen 20 und 30 Proc. Anhydridgehalt des zu verwendenden Oleums. — Die zumeist noch als Verunreinigungen zurückbleibenden, durch das Oleum nicht abgeschiedenen Säureharze (bez. Sulfurirungsproducte) können leicht dadurch entfernt werden, dass man das unreine Gemisch nach dem Ablassen der gewöhnlichen Harze mit einem kleinen Procentsatz gewöhnlicher Schwefelsäure behandelt und dann erst mit Wasser und Alkalien auswäscht. — Bei Anwendung dieses Verfahrens werden bessere Erfolge erzielt als bei Verwendung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure oder von Oleum ohne Zuhülfenahme dieses Apparates. Besonders ist das raffinirte Oel viel heller als das nach den beiden letztgenannten Verfahren erhaltene. Alsdann wird das Raffinat durch dauernde Belichtung immer heller, während die meisten mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure gereinigten Destillate anfangs nur wenig bleichen, bald jedoch in der Farbe zurückgehen und gelb werden. Endlich ist auch bei der Reinigung mit Oleum nach dem vorliegenden Verfahren der Oelverlust ein wesentlich geringerer als nach den seitherigen Reinigungsmethoden.

Ein gekracktes galizisches Petroleum von 0,820 spec. Gew. wird behufs Entwässerung mit etwa 0,25 Proc. Schwefelsäure von 66° B. auf gewöhnliche Weise vorgesäuert und die Säure und die Säureharze abgezogen. Darauf wird ein Theil des Petroleums durch den Zerstäubungsapparat gedrückt und währenddem 1 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 10 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid in den Apparat einlaufen gelassen. Nach beendeter Einstäubung des Oleums in das Petroleum lässt man Luft eintreten und entmischt das Gemenge von Petroleum und Säureharz, zieht die Hauptmenge des letzteren ab und arbeitet mit 0,5 bis 1 Proc. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure nach entweder in vorbeschriebener Weise oder dadurch, dass man mit Luft rührt und die besagte Säuremenge zulaufen lässt. Nach Abscheidung der Harze kann in demselben oder in einem zweiten Gefäss der Laugprocess vorgenommen werden. — Nichtgekracktes Petroleumdestillat wird durch Vorsäuerung entwässert, darauf nach Ablassen der Vorsäure mit Pressluft der Mischapparat in Thätigkeit gesetzt und 1 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid in das den Apparat durchströmende Rohpetroleum eingestäubt. Nach dem Schliessen der Klappe wird durch fortgesetzte schwächere Luftagitation das Gemenge entmischt und nach dem Abziehen der Harze der Reinigungsprocess durch die Laugung beendet. Bei Oelen, die durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, kann man sich zur Mischarbeit eines indifferenten Gases, z. B. der Kohlensäure oder desoxydirter Luft oder der Erde entströmender Gase (Methan, Aethan u. dgl.) bedienen. — Durch Vorsäuern entwässertes Benzin wird unter Benutzung des Zerstäubers (Mischapparates) durch sich selbst agitirt und währenddem 0,5 Proc. bez. 0,25 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. bez. 60 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid eingestäubt. Nach dem Abklären der Mischung und nach der Entfernung der Säureharze wird das Benzin gelaugt. (J. 1897.)

Nach ferneren Angaben der Badischen Anilin- und Sodaindustrie hat der Anwendung rauchender Schwefelsäure zur Reinigung von Erdölen oder deren Destillaten unter anderem auch der Missstand entgegengestanden, dass namentlich Schweröle und gekrackte Oele nach der Behandlung mit Oleum dunkel gefärbt waren und einen unangenehmen Geruch hatten. Es wurde nun gefunden, dass diese Missstände verursacht werden durch von der Einwirkung

der rauchenden Schwefelsäure herrührende Producte, welche kurz als Sulfurirungsproducte bezeichnet werden können und beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure im Oel gelöst zurückbleiben und beim Waschen und Laugen in Säure und sogen. Harzkörper zerfallen, und dass diese Harzkörper im Oel gelöst die dunkle Färbung und den unangenehmen Geruch erzeugen. Es wurde ferner gefunden, dass diese Sulfurirungsproducte leicht dadurch entfernt werden können, dass man das mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelte Destillat nach dem Ablassen der gewöhnlichen ausgeschiedenen Harze noch mit einem kleinen Procentsatz gewöhnlicher Schwefelsäure (von 75 bis 100 Proc. H_2SO_4) in üblicher Weise behandelt und dann erst mit Wasser und Alkalien auswäscht. Das neue Verfahren gestattet also, mit wenig Oleum und wenig gewöhnlicher Schwefelsäure die Oele bis zu einem hohen Grad der Reinheit zu raffiniren und so die bisherige Reinigung der Oele mit gewöhnlicher Schwefelsäure allein durch eine bessere und billigere Behandlungsart (mit rauchender Schwefelsäure und Nachbehandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure) zu ersetzen.

Es werden z. B. 10 t galizisches Rohbenzin (spec. Gew. 0,730), welches mit 25 k gewöhnlicher Schwefelsäure entwässert und mit 50 k rauchender Schwefelsäure von 60 Proc. an freiem Anhydrid behandelt worden ist, mit 25 k gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (92 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt und nach dem Ablassen der Säureharze gewaschen und gelaugt. — 50 t gekracktes galizisches Petroleum (spec. Gew. 0,825), welches auf bekanntem Wege entwässert und mittels eines Düsenmischapparates innigst mit 500 k Oleum 20proc. gesäuert worden ist, werden nach dem Ablassen der Oleumharze noch mit 250 k concentrirter Schwefelsäure (94 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt. Nachdem auf diese Weise die nach der Oleumbehandlung noch ungelöst gebliebenen Sulfurirungsproducte aus dem Destillat extrahirt und in Form von Säureharz zur Abscheidung gebracht worden sind, wird gewaschen und gelaugt.

15 t amerikanisches Maschinenöl (spec. Gew. 0,905), welches entwässert und mit 450 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 300 k Schwefelsäure von 92 bis 96 Proc. H_2SO_4 durch Rühren mit Luft gemischt und nach der Entfernung der hierbei abgeschiedenen Säureharze (jener Auflösung der nach der Oleumbehandlung zurückgebliebenen Sulfurirungsproducte in concentrirter Schwefelsäure) wird die Raffination dieses Destillats durch Laugung beendet. — 20 t russisches Schmieröl (spec. Gew. 0,930), welches nach dem Entwässern mit 800 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 200 k concentrirter Schwefelsäure innig gemischt und nach dem Ablassen der Harzlösung durch Laugen und Waschen fertiggestellt. — 10 t galizisches Paraffinpressöl (gekracktes Destillat vom spec. Gew. 0,902) werden, nachdem sie im entwässerten Zustand mit 700 k Oleum 10proc. behandelt nnd von den ausgeschiedenen Oleumharzen getrennt worden sind, mit 200 k Schwefelsäure (85 Proc. H_2SO_4) innig gemischt, die entstandene Lösung der Harzkörper in Säure zur Abscheidung gebracht und die Raffination durch Laugen und Waschen beendet. (Vgl. J. 1897, 54.)

In Pechelbronn erfolgt die Destillation des rohen Oels und dessen Theilung nach der Dichtigkeit. Man erhält dadurch: a) Oele für Bearbeitung zu Beleuchtungszwecken; b) schwere grüne Oele zu Paraffin; c) sehr feste Koks am Boden der Kessel, wenn man keinen Absatz für Theer hat. Ist derselbe vorhanden, so gewinnt man Theer und weniger grünes Paraffinöl. — Die weitere Behandlung der Brennöle erfolgt mit 4 Proc. Schwefelsäure und durch Waschen mit einer Lösung von krystallisirtem Natroncarbonat. — Dann folgt eine neue Destillation der bearbeiteten Oele in den Kesseln. Dabei erhält man: a) Petroleumproducte von 0,65 bis 0,70 spec. Gew., b) solche von 0,70 bis 0,745 spec. Gew., c) Oele von 0,800 und d) schwere Petroleumbrennöle von 0,825 Dichtigkeit, e) schwere Paraffin-Schmieröle und f) weiche Theersorten. Die Oele a) b) c) und d) werden mit Säure und Natron gereinigt und dann verkauft. Die schweren grünen und rothen Paraffinöle b) und c) gelangen in Blechbehälter, welche gekühlt werden. Paraffin krystallisirt aus, das Oel zieht man von dem Paraffingemenge ab, und das Paraffin kommt in Säcken unter eine Handpresse, dann zwischen die Platten einer Presse und endlich unter die hydraulische Presse. Die Abtropfproducte von den Pressen werden mit den Abzugölen gemengt und verkauft, die Oelgemenge auf Schmieröl verarbeitet und die grünen Oele zur Bereitung von reichem Gas verwendet. Das grüne und weisse Paraffin erhalten die Kerzenfabrikanten roh. Die ersten kleinen Mengen von der Destillation der Oele mit 0,65 bis 0,70 Dichte heissen Benzin und werden in Saarbrücken in Sicherheitslampen verbraucht (jährlich 3000 hk). Die dann kommenden Mengen sind die eigentlichen

Essenzen; hierauf folgen die 0,80 schweren Brennöle mit einer Entzündlichkeit über 36°. Die 0,825 bis 0,83 schweren Petroleumarten bilden die ersten Mengen der schweren Oele. — Alle diese Oele sind farblos mit bläulichem Schein und ohne Geruch. Die rothen Oele werden mit russischen und pflanzlichen Oelen zu Schmieröl verarbeitet. — Den Kesselboden nimmt bei dieser zweiten Destillation der Theer ein, der schwer verkäuflich ist. — Aus 100 k Rohöl werden zusammen 84 *l* Producte im Werthe von 13,09 Frcs. gewonnen. — In der Hauptraffinerie erfolgt die Destillation in stehenden Blechkesseln mit gusseisernem Boden, die nach aussen ausgebaucht sind und 100 bis 150 hk Oel fassen. Sie sind über einem Herde eingemauert und haben oben einen Dom mit mehreren Rohransätzen, an denen die Aufgebeleitungen und die Schwanenhälse zur Entwickelung der Oeldämpfe angenietet sind. Die Condensation derselben erfolgt in Schlangenrohren, welche sich in Wasserkästen befinden. Die Oeldestillation erfolgt sehr langsam, um jede Zerlegung zu verhindern und eine Sonderung der Dichtigkeit zu erhalten. Eine Operation dauert je nach der Kesselgrösse 10 bis 15 Tage; die Temperatur erhält man durch den Herd und durch überhitzten Dampf in kleinen schmiedeisernen Röhren, die sich schlangenförmig in einer gemauerten Kammer über einem besonderen Herde befinden. Jeder Destillirkessel besitzt einen Apparat zum Ueberheizen des Dampfes. Bei den rohen Oelen destillirt man, bis der Kessel leer wird. Nach jeder Operation wird der auf dem Kesselboden gebildete Koks entfernt; er beträgt 2 bis 7 Proc. der Ladung. Die Raffinerie in Sulz wollte die Oele im leeren Raume reinigen, was aber nicht befriedigend ausfiel. Die Bearbeitung und Reinigung der Oele erfolgt hier in grossen Cylinderbottichen mit durchlochten Röhren am Boden. Das Durcharbeiten der Oele und der Säure oder des Natrons geschieht durch Pressluft. (J. 1894; vgl. auch J. 1887, 77; 1888, 69.)

Ueber die Erdölverarbeitung in den Vereinigten Staaten werden (J. 1894, 41) folgende Angaben gemacht: Man pumpt das Oel auf eine grosse stählerne bez. schmiedeiserne Blase und treibt mit freiem Feuer und überhitztem Dampfe die leichteren Oele über. Man destillirt zunächst die „Naphta" (naphta), dann das „weisse Erdöl" (white oil distillate), schliesslich ein mehr gelbes Product, das „gewöhnliche Erdöl" (common oil distillate) ab. Den im Kessel verbleibenden Rückstand, die Residuen (tar), pumpt man in einen besonderen Kessel (tar still) über und treibt darin das Oel vollständig ab. Zunächst kommt ein leichteres, wenig Werth besitzendes Oel (light paraffine oil), schliesslich das werthvolle schwere Paraffinöl (heavy paraffine oil). Im Kessel verbleibt ein Koks, den man, wenn er sich in reicherer Menge angesammelt hat, herausbricht. Die meisten dieser Oele werden durch fernere Destillation bez. auch nur durch chemische Reinigung weiter veredelt.

1. Verarbeitung der Naphta. Die aus dem Rohöle überdestillirte Naphta wird auf einer besonderen Blase (Naphta-still) fractionirt. Man fängt auf: das „leichte Gasolindestillat" in fünf Fractionen, was nachher kommt, das „schwere Naphtadestillat", ebenfalls in fünf Fractionen. Im Kessel verbleibt ein aus Leuchtöl bestehender Rückstand.

A) Leichtes Gasolindestillat (light gasoline distillate):

1. Theil redestillirtes Gasolin				Durchschnittsgewicht	90° B. bei 15°
2. „	„	„		„	88°
3. „	„	„		„	87°
4. „	„	„		„	86°
5. „	„	„		„	76°

B) Schweres Naphtadestillat (Heavy naphta-distillate):

1. Theil desodorisirte Naphta				Spec. Durchschnittsgewicht	74 bis 76° B. bei 15°
2. „	„	„	„	„	67,5 „ 76°
3. „	„	„	„	„	63°
4. „	„	„	„	„	61 bis 62°
5. „	redestillirte	„	„	„	58 „ 63°

C) Naphtarückstand. Derselbe verbleibt in der Blase, und wird, wenn er sich in grösserer Menge angesammelt hat, auf die Leuchtölsorten „water white“ und „standard white“ verarbeitet. Die aus der Naphta dargestellten leichtflüchtigen Präparate werden als Lösungsmittel in verschiedenartigster Weise verwendet. So dienen die Gasoline je nach der durch das specifische Gewicht ausgedrückten Qualität: zum Lösen von Firnissen (als Substitut für Terpentin), zum Lösen von Japan-Lack, zum Lösen von Gummi, behufs Herstellung von Gummicement, als Oel für Löthlampen, zur Extraction aller Arten ölhaltiger Samen.

2. Verarbeitung des „weissen Erdöldestillates“ (white oil distillate). Dasselbe ist das bei weitem wichtigste Product der Fabrikation, der Grundstoff für die verschiedenen Leuchtöle (Illuminating oils). Je nachdem man mehr oder weniger feuersicheres Oel erzeugen will, nimmt man bei der Destillation der Rohnaphta weniger oder mehr von den leicht siedenden Kohlenwasserstoffen zu den einen höheren Siedepunkt und damit auch einen höheren Flammpunkt besitzenden Antheilen hinzu. Die Tabelle zeigt, wie viel Procente von dieser oder jener Qualität Leuchtöl mit diesem oder jenem Flammpunkte aus Rohöl abdestillirt werden können:

Bezeichnung der Leuchtölsorte	Flammpunkte Grad F.	Ausbeuten, auf Rohöl bezogen Proc.
Standard white	110 (43° C.)	10
Standard white	120	15
Standard white	150	29
Water white	110	3
Water white	120	3
Water white	150	12
Head-light	175	2
Mineral seal	300	1

Die gebräuchlichsten Leuchtölsorten sind:

	Flammpunkte				
Standard white	110	120	130	140	150° F.
Water white	110	120	130	140	150° F.

Ausser diesen gelangen noch eine Anzahl anderer Oele auf den Markt. Stets hat man es mit Mischungen höher oder nieder siedender Kohlenwasserstoffe zu thun. Die Leuchtöle werden namentlich in West-Europa verbrannt, während Amerika selbst nur wenig davon verbraucht.

3. Verarbeitung des gelben Erdöldestillates (common oil distillate). Dasselbe wird nochmals destillirt und gibt dann weisses Erdöl und leichtes Paraffinöl. Ersteres gibt hochtestiges Leuchtöl, letzteres dient als Feuerungsmittel.

4. Leichtes Paraffinöl (light paraffine oil). Dasselbe wird unter den Dampfkesseln verbrannt.

5. Verarbeitung des schweren Paraffinöles (heavy distillate). Das schwere Paraffinöl bildet die Grundsubstanz für Schmieröle und Paraffin. Behufs Abtrennung des Paraffins wird das mit Schwefelsäure gesäuerte und gelaugte Oel einer längere Zeit andauernden Kälte ausgesetzt. (Vgl. J. 1897, 56.)

Zur Entschweflung von Erdöl empfahl Heusler Chloraluminium, was sich aber nicht bewährt hat (J. 1895, 21; 1897, 65). Sommer empfiehlt Kupfersulfat (J. 1896, 29). Für Limaöl wird Salpetrigsäure empfohlen (J. 1895, 33), mehr aber noch das Verfahren von Frasch mit Metalloxyden (J. 1894, 29).

Die Ausbeute an den einzelnen Producten der Erdöldestillation ist je nach Art der Arbeit sehr verschieden (vgl. J. 1888, 73). Je mehr Benzin und Schweröle zu dem eigentlichen von 150 bis 290° siedenden Brennöle genommen werden, desto mehr von letzterem, aber auch von um so geringerer Beschaffenheit wird erhalten und umgekehrt. Deshalb herrscht auch in den Ausbeuteangaben der verschiedenen Raffinerien keine Uebereinstimmung. Aus zahlreichen Mittheilungen ergeben sich für Baku folgende Ausbeutewerthe:

Benzin (mit Gasolin)	5 bis 7 Proc.
Kerosin I (Brennöl)	27 „ 33
Kerosin II (Solaröl)	5 „ 8
Rückstände	50 „ 60

Im Allgemeinen werden hier zur Gewinnung von 1 Th. Kerosin 3,5 Th. Rohnaphta verbraucht. Je rascher man destillirt, desto mehr, aber auch um so schlechteres Kerosin wird erhalten. Die Siedepunkte sind etwa folgende: für Benzin bis 150°, Kerosin I. Sorte 150 bis 270°, II. Sorte 270 bis 300°. Als „Gasolin" bezeichnet man in Baku den über 100°, also schwerer siedenden Theil des „Benzin", welcher etwa $^2/_3$ der ganzen unter 150° siedenden Fraction ausmacht. Die specifischen Gewichte der Einzelfractionen gehen mit steigender Temperatur rasch in die Höhe. Bei einer im Grossen durchgeführten Destillation, wobei in Einzelfractionen von 5 zu 5° aufgefangen wurde, zeigte der niedrigst siedende, von 50 bis 55° übergehende Antheil ein spec. Gew. von 0,658, die Fraction 150 bis 155° von 0,764, die Fraction 265 bis 270° von 0,8537 (bei 15° bestimmt). Das zwischen 150 und 270° überdestillirende Oel hatte den Entflammungspunkt 30°. Nach Redwood's Angabe beträgt bei der Kaspischen Gesellschaft je nach Entflammungspunkt die Ausbeute:

	Spec. Gew.	Entflammung	Ausbeute
Kerosin, Extra-Sorte . . .	0,815	30°	20 Proc.
Kerosin I. Sorte	0,820	25	33
Kerosin II. Sorte	0,821/822	22	38

Aus Kerosin II wird durch Mischen mit Gasolin ein geringwerthiges Leuchtöl dargestellt. — In der Nobel'schen Raffinerie hält sich die Ausbeute an Kerosin von 32° Entflammungspunkt auf 27 Proc., von 50° Entflammungspunkt auf 23 Proc. und die spec. Gew. betragen für Benzin 0,754, für Gasolin 0,787, für Kerosin 0,820/822. (Vgl. J. 1897, 43 u. 49.)

Die dortigen Kosten für 1 hk (= 100 k) Brennöl (Kerosin) berechnen sich folgendermaassen:

3,5 hk Rohnaphta	1,78 Mk.
Schwefelsäure	0,15
Aetznatron	0,11
Arbeitslöhne	0,06
Verwaltung	0,07
Kesselrevisionen	0,18
Tilgung (Amortisation) 15 Proc.	0,24
Zusammen	2,59 Mk.

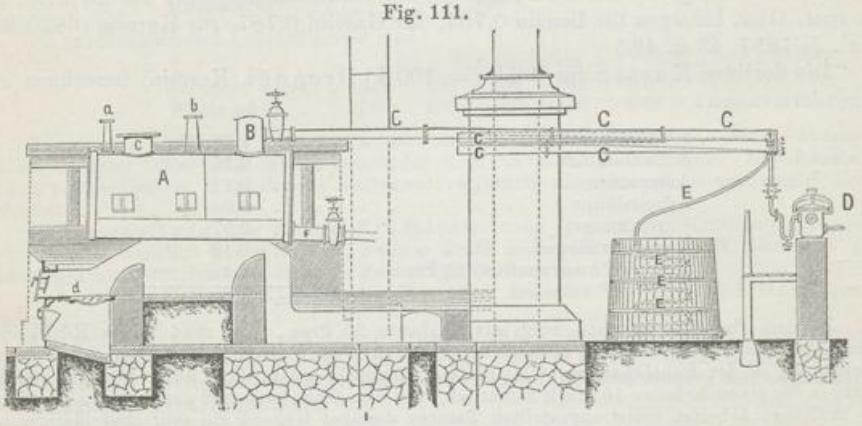
Zu dem Brennöle kommen noch als Ausbeute 50 Proc., also rund 1,7 hk Rückstände, welche zur Zeit einen Werth von etwa 40 bis 50 Pf. für 1 hk besitzen; ausserdem gehen 6 Proc. Rückstände in der Fabrikheizung (Destillation, Dampfkessel u. dgl.) auf. Die Arbeitslöhne betragen für einen Arbeiter 40 Mark monatlich, sind also nicht hoch und dabei bilden die für die gewöhnlichen Arbeiten meist angestellten Tataren dortiger Gegend ein sehr zuverlässiges und anstelliges Arbeiterpersonal. Bezüglich der Kosten für Neuanlage einer Raffinerie gilt nach Ragosine als Norm, dass man bei grossen Raffinerien, mit mehr als 80000 hk Jahreserzeugung, die Productionsziffer in Hektokilogramm mit 1,2 multiplicirt, um die erforderliche Summe in Mark zu erhalten. Eine Fabrikeinrichtung zu 100000 hk Jahreserzeugung kommt hiernach auf 120000 Mk. zu stehen. Die Kosten sind, abgesehen von den Apparaten, dadurch verhältnissmässig gering, dass wegen des nur ausnahmsweise eintretenden Regenwetters Kessel, Blasen, Behälter u. dgl. unmittelbar im Freien, also ohne Ueberdachung aufgestellt werden. Für kleine Fabriken hat man anstatt mit 1,2 mit einer höheren Zahl, bis zu 1,8, zu multipliciren.

Die Rückstände der in Baku betriebenen Kerosindestillation sind zur Erzeugung von Schmierölen ganz besonders geeignet. Die Rückstände zeigen 0,900 bis 0,910 spec. Gew., sind verhältnissmässig noch dünnflüssig und, wenn sie auch gegenüber den amerikanischen Rückständen nur äusserst geringe Mengen von Paraffin aufweisen, eine Gewinnung dieses letzteren sich deshalb auch entfernt nicht lohnen würde, so liefern sie bei der Destillation doch einen erheblichen Theil von Oelen, welche vermöge ihrer hohen Zähflüssigkeit (Viscosität), ihrer Kältebeständigkeit und Feuersicherheit die bestbekannten mineralischen Schmieröle abgeben. Nur die auf Tscheleken ge-

fundene Naphta zeigt den verhältnissmässig hohen Paraffingehalt bis zu 6 Proc., während nach Redwood der bis jetzt gefundene höchste Gehalt der Naphta von Baku 0,25 Proc. betrug.

Für Herstellung von Mineralschmieröl empfiehlt Veith einen Dampfüberhitzer, bei welchem ein Rohr aus Schmiedeisen mit Gusseisen überzogen ist; die äussere gusseiserne Hülle brennt schwer durch, kann höchstens Sprünge erleiden, wird aber, da sie auf eine schmiedeiserne Röhre aufgegossen ist, zusammengehalten; letztere kann nicht verbrennen, weil sie durch keine Stichflamme berührt wird. Der überhitzte Dampf strömt in die Kessel ein und tritt bei einem Gabelrohre aus. Die Löcher müssen sich in der Weise im Rohre befinden, dass ein Theil des ausströmenden Dampfes gezwungen ist, den Boden des Kessels zu bestreichen, um ein Anbrennen des Oeles zu verhindern und die letzten schweren Reste auszutreiben, währenddem ein anderer Theil des Dampfes theilweise seitlich, theilweise nach aufwärts strömt. Die Temperatur des überhitzten Dampfes liegt zwischen 220 und 270°. Die Kühlung ist maassgebend für die gute Beschaffenheit der Oele, denn trotz Anwendung von liegenden, in neuester Zeit ovalen Kesseln (zur möglichsten Herabsetzung der Steighöhe), trotz genügend und richtig überhitzten Dampfes waren die Oele nicht ganz entsprechend. Veith verwendet einen Kessel *A* (Fig. 111) mit Helm *B* und Luftrohr *C*, welcher anfangs einen Durchmesser von 40 cm, im Verlaufe verjüngend, und die Form einer

Fig. 111.

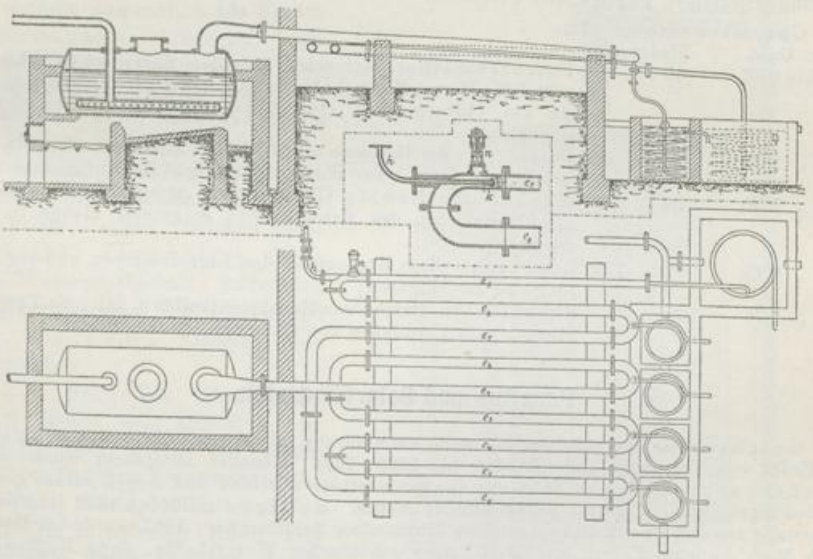


Schlange mit Gefälle hat. An den Punkten *1*, *2* und *3* befinden sich die Abläufe für die jeweilig verflüssigten Oele, welche in die 3 Töpfe *D* und von dort in die Behälter abfliessen. Die Wasserkühlschlange *E* ist für die allerleichtesten Producte, der Ablass für die nicht mehr destillirbaren Schmierölrückstände ist bei *F*, *a*, *b* sind die Dampf-, bez. Oelzuleitungsstutzen, *c* das Mannloch. Ist der Rohölrückstand, aus dem das Oel gewonnen wird, genügend vorgewärmt (gewöhnlich auf 120 bis 130°), dann wird der überhitzte Dampf eingelassen. Der Ueberhitzer wird einige Stunden vor Inbetriebsetzung erwärmt und der Dampf durchströmen gelassen. Wenn der Dampf seine weissgraue Farbe verliert und beim Probirhahne blau und durchscheinend ist, dann ist er zur Genüge erhitzt, um in den Kessel einzuströmen. Mit dem allmählichen Einlassen des Dampfes beginnt auch die Destillation; die Oeldämpfe treten in die Luftkühlschlange ein. Anfänglich verflüssigen sich bei der ersten Abflussstelle leichte Oele, nach $^1/_2$ bis 1 Stunde treten bei den einzelnen Abflussstellen die Condensationsproducte in der Weise auf, dass nunmehr diese natürliche Scheidung der Oele bis zum Schlusse

der Destillation aufrecht erhalten werden kann. Der Unterschied der einzelnen specifischen Gewichte bei den Fractionen beträgt bis $^{15}/_{1000}{}^{0}$ zwischen je zwei Fractionen. Bei dieser Kühlung sind die Oele an der ersten Abflussstelle nahezu vollständig wasserfrei, auch die bei der nächstfolgenden sind es, während sich Wasser in grösserer Menge erst mit den allerleichtesten Oelen condensirt und am Endpunkte der Schlange nur reiner Wasserdampf austritt. (Vgl. J. 1890, 39; 1895, 37.)

Bei Destillation von Mineralölen und deren Rückständen mit überhitztem Wasserdampf zur Gewinnung von Schmieröl, tritt nach Pietsch vielfach der Uebelstand auf, dass sich bei dem im Kühler e bis e_9 (Fig. 112) hergestellten Vacuum durch die Wassereinspritzung eine zu starke Wirkung der letzteren bemerkbar

Fig. 112.



macht und in Folge dessen ein stossweises Herausschleudern des Destillats aus den Kühlschlangen erfolgt. Um diesem Uebelstande zu begegnen, ist vor dem Rohrende h bez. der Brause k an dem Rohr e_9 ein Luftventil n angeordnet, dessen Wirkungsweise mittels Spiralfeder geregelt wird (J. 1889, 20).

Die wichtigste Verwendung des gereinigten Erdöls ist die zur Beleuchtung in Lampen (S. 137). Da das Oel in den gebräuchlichen Erdöllampen bis 40° warm werden kann, so ist kein Leuchtöl ganz gefahrlos, welches schon unter 40° brennbare Dämpfe entwickelt (J. 1896, 32).

Die Untersuchung des für Leuchtzwecke bestimmten Erdöles [1]) geschieht in Deutschland jetzt mit dem verbesserten Abel'schen Prober (J. 1882, 1090). Erdöl, damit untersucht, soll nach den jetzt gültigen Vorschriften frühestens bei 21° entzündliche Dämpfe geben; es wäre jedoch sehr wünschenswerth, wenn dieser sog. Abeltest erhöht würde. Auch die leichter siedenden Producte des Erdöls, Gasolen, Naphta, Ligroïn werden oft zur Beleuchtung verwendet, indem sie theils in besonderen

1) J. 1880, 849; 1881, 1004; 1882, 1089; 1883, 1255; 1884, 1284; 1895, 24 u. 39; 1896, 47; 1897, 62; 1898, 29.

Lampen verbrannt, theils aber zur Sättigung von atmosphärischer Luft oder Wasserstoff mit leuchtenden Stoffen verwendet werden (S. 98).

Zur Herstellung von Leuchtgas in Retorten verwendet man Roherdöl, meist aber die zu anderen Zwecken weniger gut verwendbaren schwerer flüchtigen Oele und die bei der Rectification erhaltenen Rückstände (S. 116). Erdöl dient ferner zu Heizungszwecken in den bekannten Erdölkochern, selbst für Dampfkessel u. dgl. (S. 65).

Das durch Pumpen verdichtete, bei 0° siedende Cymogen diente früher zur Herstellung von künstlichem Eis, das bei 18° siedende Rhigolen oder Rhyolan als Anästheticum, Naphta (Petroleumäther, Canadol) zum Ausziehen von Fetten und fetten Oelen, Benzin zu Fleckwasser, zur sog. chemischen Reinigung von Kleidungsstoffen [1]), Farben und Firnissen.

Chandler unterscheidet:

Spec. Gew.	Siedepunkt	
0,65 bis 0,66	40 bis 70°	Petroleumäther (Keroselen, Rhigolen, Sherwood-Oil), Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Oel, sowie zur örtlichen Anästhesie bei chirurgischen Operationen und zu Kälteerzeugungszwecken;
0,66 „ 0,69	70 „ 90°	Gasoline oder Gasolene (Canadol). Zur Extraction von Oelen aus Samen u. dgl.; zur Wollentfettung und für Luftgasmaschinen;
0,69 „ 0,70	80 „ 110°	Naphta oder Benzin (Fleckwasser, *Safety Oil*, *Danforth's Oil*, zum Verfälschen des Kerosens und in grosser Menge zu Heizzwecken);
0,71 „ 0,73	80 „ 120°	Ligroïne. Zum Brennen in den Ligroïnlampen und zur Bereitung von Leuchtgasen;
0,73 „ 0,75	120 „ 170°	Putzöl. Zum Putzen von Maschinentheilen u. dgl.; als Terpentinölersatz zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken u. dgl.

Paraffin- und Solarölindustrie.

Geschichte. Paraffin wurde, wenn auch unrein, als „Bergfett" 1819 von Buchner aus Erdöl von Tegernsee abgeschieden (J. 1869, 709). Genauer untersucht wurde es von Reichenbach, welcher es 1830 aus Buchenholztheer abschied und wegen seiner geringen Verbindungsfähigkeit Paraffin (parum affinis) nannte. Selligue stellte es 1832 in grösserem Maassstabe aus den Destillationsproducten bituminöser Schiefer her; 1847 wurde bei Hamburg durch Noblée eine Fabrik zur Destillation schottischer Wemyskohle, dann Bogheadkohle errichtet, 1849 eine solche für Blätterkohle bei Bonn; Young führte diese Industrie mit grossem Erfolg in England ein. Die deutsche Braunkohlenschweelerei entwickelte sich seit 1856.

Paraffin wird gewonnen aus Erdöl, Erdwachs und den Destillationsproducten von Braunkohlen und bituminösen Schiefern.

1. Die Abscheidung von Paraffin aus Erdöl (sog. Belmontin) wurde bereits S. 114 besprochen. Besonders erwähnenswerth ist noch das Weichparaffin, Vaseline genannt, welches aus manchen Erdölen durch Filtration über Knochenkohle u. s. w. gewonnen wird und zum Einölen von Metalltheilen, Hähnen, für Salben u. dgl. verwendet wird (vgl. J. 1888, 38).

2. Erdwachs (Ozokerit, Neft-gil) wird besonders in Galizien gewonnen (Boryslaw seit 1854), ferner in Ungarn, Moldau, Kaukasus, Nordamerika [2]). Die gewonnenen Massen werden geschmolzen, das nach Absetzen des beigemengten Schmutzes erhaltene rohe Erdwachs zur Paraffingewinnung der fractionirten Destillation unterworfen. Ozokerit von Boryslaw ergab:

---

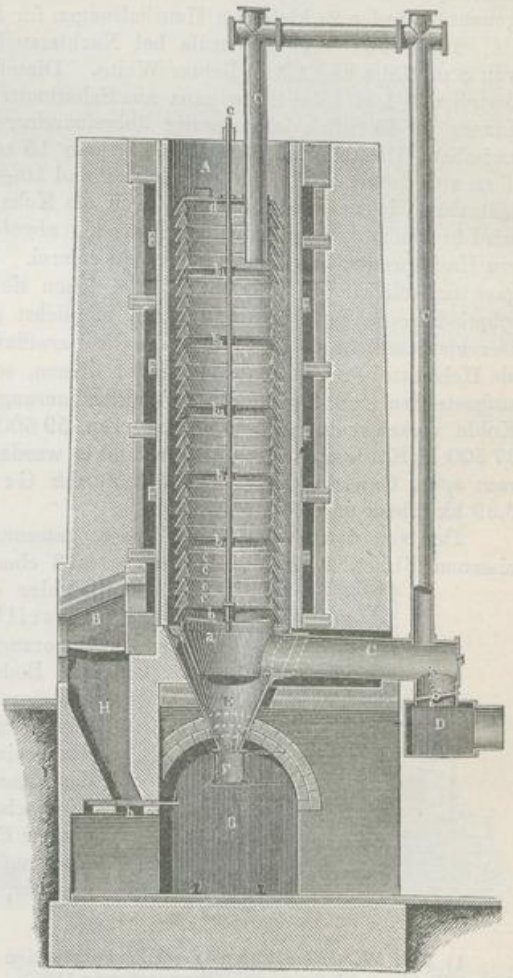
1) Benzinbrände durch Selbstentzündung; Antibenzinpyrin ist ölsaure Magnesia. (J. 1895, 33.)

2) J. 1885, 1244; 1886, 1074; 1888, 55; 1889, 22; 1890, 43; 1897, 34.

	I	II
Benzin, 0,710 bis 0,750	4,32	3,50
Kerosin, 0,780 bis 0,820	25,65	27,83
Schmieröl, 0,895	7,64	6,95
Paraffin	56,54	52,27
Koks	2,85	4,63
Verlust	3,00	4,82

Das abgepresste Paraffin wird mit Schwefelsäure gereinigt[1]). Das meiste Erdwachs wird jedoch ohne Destillation durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Behandeln mit Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände u. dgl.) gereinigt und als Ceresin weiss oder gefärbt namentlich als Ersatz für Bienenwachs verwendet (vgl. J. 1893, 20).

Fig. 113.



3. Die Gewinnung von Paraffin durch Destillation von Braunkohle ist ein wichtiger Industriezweig der Provinz Sachsen. Die verwendete erdige Braunkohle, sogen. Schweelkohle (Pyropissit), ausgezeichnet durch hohen Wasserstoffgehalt, findet sich besonders zwischen Weissenfels und Zeitz, bei Halle, Eisleben und Aschersleben.

Zum Schweelen der Braunkohlen dienen jetzt allgemein stehende Retorten, welche ein System von abgeschrägten Ringen enthalten (Fig. 113), die in der Mittelachse *c* mit Stegen *b* befestigt sind. Der ringförmige Raum zwischen diesen Ringen und dem stehenden Cylinder bildet den Schweelraum. Die bei *A* eingefüllten Kohlen rutschen in diesem Schweelraume nach Maassgabe der bei *F* abgezogenen Rückstände nach unten, während die Destillationsproducte durch die Schlitze zwischen den Ringen in den inneren Raum treten und durch Rohre *C* in die Vorlage *D* und die Kühler gelangen. Die von der Feuerung *B* aus zutretenden Heizgase werden spiralförmig um den Cylinder herum geleitet, um ihn

1) J. 1887, 85; 1890, 40; 1895, 43.

gleichmässig zu erhitzen [1]). Seit einigen Jahren werden die Schweelgase, bestehend aus

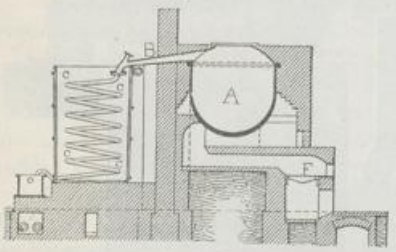
Kohlensäure	10 bis 20 Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	1 „ 2 „
Kohlenoxyd	5 „ 15 „
Methan	10 „ 25 „
Wasserstoff	10 „ 30 „
Sauerstoff	1 „ 3 „
Stickstoff	10 „ 30 „
Schwefelwasserstoff	1 „ 3 „

mit wesentlichem Vortheil mit zum Heizen der Retorten verwendet [2]), neuerdings auch zum Treiben von Gaskraftmaschinen. Die Destillationsrückstände, Grude genannt, werden in kleineren Haushaltungen für Kochherde verwandt.

Die Schweelerei Concordia bei Nachterstedt [3]) enthält z. B. 32 Schweelcylinder von 8 m Höhe und 1,5 m lichter Weite. Dieselben sind bis auf das obere aus Eisen bestehende 1 m hohe Ende ganz aus Scharmotteformsteinen erbaut und enthalten im Innern je 45 Stück jalousieartig übereinandergesetzte gusseiserne Glocken. In dem zwischen Glocken und Mantel bleibenden 15 cm weiten Schweelraum schurren die oben aufgegebenen Kohlen schweelend und langsam nach unten, wo sie durch Sicherheitsabzug in untergeschobene Wagen als Koks abgezogen werden. Dieser letztere wird in einem kleinen Wellblechhäuschen abgelöscht und dient dann als Grudekoks, ein Hauptproduct der Braunkohlenschweelerei. Die aus der Kohle destillirten Theergase entweichen in die Glocken, aus denen sie abgezogen und in eine ausgedehnte schmiedeiserne Luftcondensation mit möglichst grosser Oberfläche gedrückt werden. Der hier verdichtete Theer wird an die Paraffinfabrik abgegeben, während die Gase als Heizmittel für die Schweelcylinder dienen, so dass nur für den vierten Theil der aufgestellten Cylinder die directe Kohlenfeuerung nöthig ist. 1894 wurden 536 000 hl Kohle verschweelt unter Aufwand von 59 600 hl Kohle zum Cylinderfeuern und 37 500 hl Kohle zum Kesselfeuern, und es wurden daraus dargestellt 20 740 hk Theer vom spec. Gewicht 0,865 und 141 500 hk Grudekoks, das ist auf 1 hl Kohle 3,89 hk Theer und 26,4 k Koks.

Der von dem (werthlosen) Wasser getrennte Theer wird allgemein aus gusseisernen Blasen *A* (Fig. 114) von 2 bis 3 cbm Inhalt mit niedrigem Helm *B* und Kühler *c* destillirt. Neuerdings wird die Destillation unter Luftverdünnung bevorzugt [4]). Die dazu verwendete Blase hat am Boden eine 8 cm weite Oeffnung mit äusserem Flantsch, an dem ein Rohr *L* (Fig. 115) angeschraubt ist, welches unter der Feuerung durch einen Hahn *H* abgeschlossen ist. Gegen das Feuer ist es durch eine Ummauerung mit Ringsteinen geschützt. Die Blase wird in einiger Entfernung von der Feuerung (Schlitzfeuerung) durch 17 bis 18 Ringelsteine *T* gestützt, welche in die Wand eingemauert sind.

Fig. 114.



1) Vgl. W. Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer u. dgl. (Braunschweig 1895).
2) J. 1892, 43; 1893, 51; 1896, 53.
3) J. 1887, 63; 1895, 45.
4) Scheithauer: Mineralöle S. 103.

Die Kühlschlange *K* mündet, wie Fig. 116 u. 117 veranschaulichen, in ein Dreiwegestück *W*, dessen zwei seitliche Wege mit je einer cylindrischen Vorlage *M* von 1,5 hl Inhalt verbunden sind. Die Vorlage hat oben ein Schauglas *a*, aus dessen Füllung man die der Vorlage selbst erkennen kann. Am Boden der Vorlage ist noch ein Auslaufrohr *b* mit Hahn angebracht, durch welches das Destillat abfliesst. Es wird nun an den Vorlagen durch einen Körting'schen Luftsauger oder eine Luftpumpe gesogen und so darin und in der Blase eine Druckverminderung erzeugt; die Vorlage hat Hähne *c*, um die Verbindung mit dem Luftsauger und der äusseren Atmosphäre herzustellen und um beim Entleeren der Vorlage Luft eintreten zu lassen. Die Vorlagen sind abwechselnd in Thätigkeit; wird in die eine destillirt, so läuft das Destillat aus der andern ab. Die Luftpumpe bietet im Vergleich mit dem Körting'schen Luftsauger den Nachtheil, dass sie öfterer

Fig. 115.

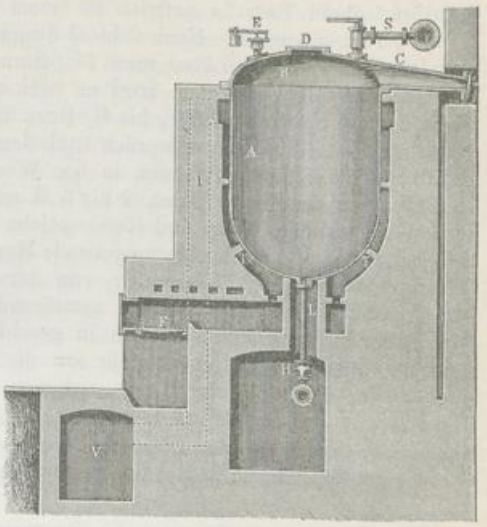


Fig. 116.

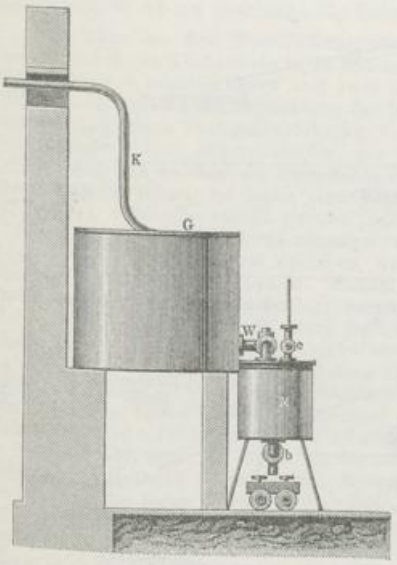
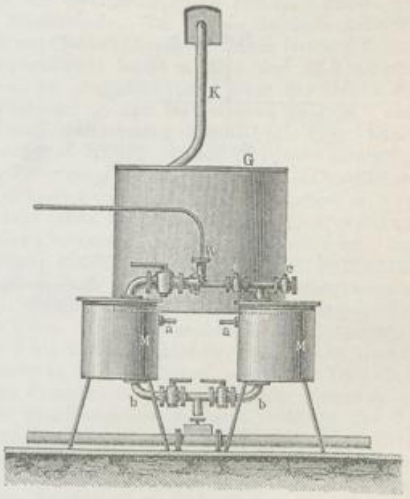


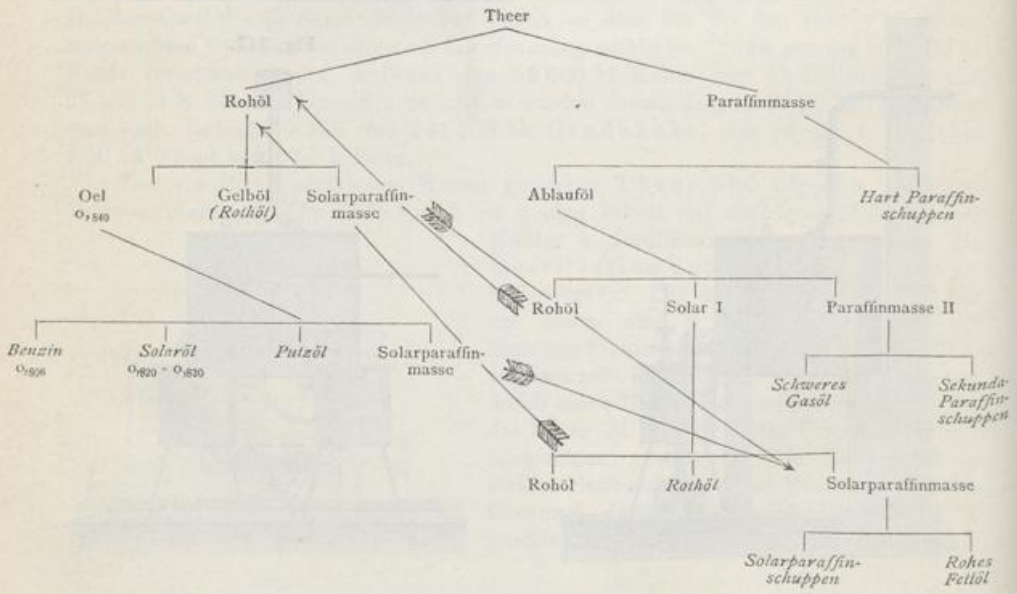
Fig. 117.



Reparaturen bedarf, da die heissen Gase das Metall angreifen. Die mit dem Luftsauger abgesogenen Gase ziehen durch die Kühlschlange des vor dem Luftsauger aufgestellten Kühlers, werden hier von den Wasserdämpfen befreit und entweichen in die Luft, wenn sie keine andere Verwendung finden. Die Blase ist durch ein enges Rohr

mit einem Quecksilber-Vacuummeter verbunden, welches das in der Blase herrschende Vacuum anzeigt. In den Blasendeckel, der mit einem Messstutzen versehen ist, mündet noch eine Füllleitung *S*, welche durch einen Hahn abgeschlossen ist. Bei Beginn der Destillation arbeitet man in mässig luftverdünntem Raume und lässt das erste Destillat eine geringe Zersetzung erleiden; dann steigert man das Vacuum und destillirt, sobald Paraffin auftritt, in einem Vacuum, das einer Quecksilbersäule von 40 bis 50 cm entspricht. Nach 6 bis 7 Stunden ist die Destillation von $^3/_4$ der Füllung beendet, den Rückstand lässt man $1^1/_2$ Stunden erkalten und dann nach dem Rückstandskessel laufen, von dort wird er nach etwa 4 Stunden auf die Rückstandsblasen durch Pressluft gefüllt, mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Kalk oder dergl. versetzt und zur Trockne destillirt. Die Theerblasen werden nach dem Ablassen des Rückstandes sofort wieder gefüllt, so dass man mit ihnen in der Woche, Nachtarbeit eingeschlossen, 15 bis 16 Füllungen destillirt. Nach 2 bis 3 Wochen werden die Blasen geöffnet und von der geringen Menge Koks und Russ, welche sich angesetzt hat, gesäubert. Derartig eingebaute Blasen und das sie umgebende Mauerwerk behalten die darin aufgespeicherte Wärme und sind damit, abgesehen von der Ersparniss an Brennstoff, gegen die Einwirkung der kalten Luft, die oft zerstörend für die Apparate sein kann, geschützt. Der ganze Vorgang vollzieht sich in geschlossenem Raume und ist daher ohne Belästigung durch Gase und Dämpfe für die Arbeiter möglich. Die Entfernung des Rückstandes ist auf $^1/_5$ der Blasen reducirt, ohne dass das lästige Ueberschöpfen des Theerrückstandes nöthig wird. 20 hk Theer erfordern zur Destillation, die Rückstandsblase eingeschlossen, durchschnittlich 8 bis 9 hl Feuerkohle.

Folgendes Schema deutet die weitere Verarbeitung an.



In der Fabrik Concordia (vgl. S. 120) wird z. B. der Theer durch Destillation in 8 gusseisernen Blasen von je 3000 k Inhalt in Paraffin und Oele zerlegt. Es destilliren zunächst die Oele und zwar so lange, als ein Tropfen des Destillats auf Eis

nicht erstarrt; sobald letzteres eintritt, beginnt die Destillation des Paraffins, welches für sich aufgefangen und in Hülsen gefüllt wird, in denen es 8 Tage zur Krystallisation ruhig stehen bleibt. Darauf werden die Paraffinschuppen vom Oel durch Pressen in Filterpressen getrennt, das Oel geht zurück zur Destillation, die Schuppen werden in hydraulischen Pressen fast ölfrei gepresst, darauf geschmolzen und mit Photogen zum Weglösen der dunkel gefärbten Oele versetzt. Nach dem Abkühlen und Krystallisiren wird das Paraffin einem hydraulischen Drucke von 150 bis 300 Atm. je nach dem Schmelzpunkt ausgesetzt. Dieses Reinigungsverfahren wird je nach Bedarf wiederholt und schliesslich werden die fast weissen Presskuchen von Neuem geschmolzen, mit directem Dampf 10 bis 12 Stunden geblasen, um das Photogen zu verjagen, mit Kohle entfärbt und filtrirt. Das Filtrat wird in Blechformen gegossen, hierin erstarren gelassen, abgeputzt und verpackt. — Die bei der Destillation zuerst gewonnenen Oele werden im Mischhause durch Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge von Kreosot und Brandharzen gereinigt und sodann durch fractionirte Destillation getrennt; man gewinnt auf diese Weise Photogen, Solaröl, Gelböl, Putzöl und in der Hauptsache das Gasöl, welches z. B. im Eisenbahnbetrieb zur Beleuchtung der Wagen, ferner zur Bereitung von Schmieröl und zur Darstellung von feinem Russ dient. 1894 wurden in Nachterstedt 12 900 hk Theer unter Verbrauch von 76 300 hl Kohle, 150 hk Schwefelsäure, 170 hk Aetznatron und 50 hk Entfärbungspulver verarbeitet und daraus in der Hauptsache gewonnen 6800 hk Gasöl = 52,8 Proc., 680 hk Weichparaffin 40 bis 50° = 5,3 Proc. und 1125 hk Hartparaffin = 8,8 Proc.

Die Verarbeitung des Braukohlentheeres in den Riebeck'schen Paraffinfabriken geschieht nach Krey durch 1) Destilliren, 2) Behandeln mit Chemikalien („Mischprocess"), 3) Krystallisiren und 4) Entölen des Paraffins (Pressen). In der Fabrik Webau geschieht die Destillation seit 1884 im luftverdünnten Raum [1]).

Webau hat drei Destillationsgebäude; im Hauptgebäude wird Theer und schweres Theeröl und deren Rückstände in 26 Blasen destillirt, ein zweites Gebäude enthält 7 Blasen zur Destillation von leichten Oelen und zwei für deren Rückstände. Im dritten Gebäude arbeiten 4 Blasen Abgänge aus der Behandlung der Mineralöle mit Chemikalien auf. Diese letzterwähnten Blasen haben keine Vacuumeinrichtung. — Das Hauptgebäude ist 84 m lang und 12,5 m breit, die 26 Blasen liegen nebeneinander, der Heizerstand ist eingedeckt und trägt die Decke die Kohlenbahn, von welcher die Feuerkohle durch Fülltrichter in den Heizerstand gelangt. Das Mauerwerk der Blasen ist durch eine Mauer vom Destillationsraum getrennt (vgl. Fig. 115 bis 117 S. 121). Derselbe enthält nebeneinander angeordnet 30 Kühler, 26 für 26 Blasen und 4 zur Kühlung der Körting'schen Luftsauger, welche zur Erzeugung der Luftleere bei der Destillation dienen. Jede Blase hat zwei Vorlagen, welche abwechselnd mit Blase und Luftsauger in Verbindung, das Destillat aufnehmen. Sobald eine Vorlage (etwa 150 k) gefüllt ist, wird erwähnte Verbindung mit der anderen Vorlage hergestellt, welche nunmehr das Destillat aufnimmt. Bis diese vollläuft, wird die erste durch Oeffnen der Hähne entleert und ist nach der Entleerung wieder bereit, die andere Vorlage abzulösen. Ein am Kühler befindliches Quecksilbervacuummeter gibt das in der Blase vorhandene Vacuum an, welches bei der Destillation der paraffinhaltigen Antheile 40 bis 50 cm Quecksilber betragen muss. Die Kühlschlangen sind sämmtlich von Gusseisen, haben 65 mm Durchmesser und etwa 8 bis 10 qm Kühlfläche und sind in eiserne Kühler (1,55 × 1,13) eingebaut. Die Vorlagen entleeren in Rohrleitungen, welche die Destillate in Behälter abführen, in denen sie bis zur weiteren Verarbeitung bleiben. Ein wesentlicher Vorzug der Methode ist noch der, dass sie sich in geschlossenem Apparat vollzieht und die Beseitigung der festen Rückstände — das „Auskoken" der Blasen — auf ein Viertel reducirt ist. Die durch die Destillationsgase und -Dämpfe früher vorhandenen Belästigungen der Arbeiter (namentlich Augenentzündungen) haben vollkommen aufgehört. (Vgl. S. 121.) Die Blasen für Theer (9) und für schweres Oel (6) haben am tiefsten Punkte einen Ablasshahn, aus dem das

1) Nach Schumann wird bei der gewöhnlichen Theerdestillation Paraffin zerstört, so dass die Gewinnung von Paraffin aus dem Theer ohne Destillation anzustreben wäre. Dagegen findet Scheithauer, dass je nach Art der Destillation Paraffin gebildet oder zerstört wird. (J. 1890, 70 u. 75; vgl. auch J. 1888, 50.)

Residuum durch eine Rohrleitung nach den 3 Rückstandskesseln abgelassen wird. Die Rückstandsblasen werden aus den Rückstandskesseln mittels Presse gefüllt und bis zur Trockne (zum Koke) abdestillirt. Die Destillation der Theerrückstände erfolgt über Kalk. Die Blasen zur Destillation der leichten Oele sind zwecks schärferer Trennung der Destillate mit Colonnen (von 2 m Höhe) versehen, wie sie ähnlich an den Apparaten der Spiritusdestillation zur Verwendung gelangen. Die Destillation der leichten Oele erfolgt über Aetznatron.

Nach der ersten Trennung des Theeres mittels fractionirter Destillation in Rohöl und Rohparaffinmassen bedürfen die Mineralöle, abgesehen vom Mischprocess, je nach ihrer Verwendung und erforderlichen Reinheit einer zwei-, drei-, ja viermaligen Destillation. Bei der zweiten Destillation entstehen bereits helle Gasöle als verkaufsfertiges Product, während die dritte Destillation Benzin-, Leucht- oder Solaröl, Putzöl, helle und dunkle Gasöle liefert. Letztere gibt neben Fettölen auch die vierte Destillation. Die Vornahme der Destillation geschieht sowohl aus Gründen der Oelraffinerie als um das in Lösung enthaltene Paraffin in der Lösung zu concentriren und zu gewinnen [1]). Aus den Abgängen der Mischerei gelangen Antheile ebenfalls zur Destillation, welche jedoch nicht im Vacuum, sondern unter Einströmen von überhitztem Dampf am Boden der Blase vorgenommen wird. Für diese Arbeit sind in Webau 4 Blasen thätig, welche monatlich 60 t Kreosotöl und 50 t Asphalt erzeugen. Letzterer wird aus den Blasen mit Presse direct in Formen abgedrückt. — Das Abdestilliren mit Dampf ohne sonstige Heizung der Blase (das sogenannte Abblasen) wird besonders bei der Darstellung der leichtesten Oele (des Benzins) angewandt. Bei der eigentlichen Theer- und Oeldestillation (im luftverdünnten Raum und über freiem Feuer) wird mit Dampfunterstützung nicht destillirt.

Die Destillation wird ergänzt durch den Mischprocess, d. h. die Behandlung der Producte mit Schwefelsäure und Natronlauge. Beide Chemikalien werden in wechselnder Concentration angewendet, erstere als solche von 66° und 50° Bé. = 1,842 und 1,53 spec. Gew., sowie gelegentlich als rauchende Schwefelsäure, die Natronlauge von 32 bis 40° Bé. = 1,357 spec. Gew.

Das Mischhaus zu Webau ist 25 m lang und 11 m breit, enthält 10 geschlossene cylindrische Gefässe, welche im Deckel Schauklappen haben (Fig. 118 u. 119). Die Gefässe sind schmiedeiserne mit Walzbleifutter. Die Chemikalien befinden sich in Druckkesseln, welche in den Fussboden eingelassen sind und werden mittels Pressluft in Messgefässe gedrückt, welche höher stehen als der Einlauf in das Mischgefäss ist. Die Mischgefässe stehen auf einzelnen, 3,7 m hohen Säulen und tragen in der Mitte des Umfangs einen Winkeleisenring, der an eine eiserne Bühne genietet ist, welche die ganze Anlage in zwei übereinander gelegene, völlig von einander getrennte Räume theilt. Unter den Gefässen laufen die Rinnen hin, welche die Mischproducte, d. h. die sich am Boden absetzenden mit Theerproducten beladenen Chemikalien aufnehmen und weiter leiten. Jedes Mischgefäss fasst 18 t, also die Ladung von 6 bez. 9 Blasen und werden solche durch einfaches Ablaufenlassen durch das am Mischgefäss befindliche Abfüllventil gefüllt, da die Mischgefässe entsprechend hoch stehen. Das Mischen geschieht durch Einblasen von Luft. — Das Webauer Mischhaus ist gut gelüftet, da die Pfeiler des Gebäudes sämmtlich als Ventilationsschächte angelegt sind und die geschlossenen Gefässe in eine weite Rohrleitung münden, an welcher ein Gebläse saugt. — Zur Bedienung der gesammten Anlage, in welcher täglich etwa 250 bis 300 t Mineralöle aller Art behandelt werden, sind nur 2 Arbeiter (je einer bei Tag und Nacht) erforderlich.

Die Behandlung mit Schwefelsäure entzieht den Mineralölen die basischen Stoffe und löst namentlich hochsiedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Harze; auch wird eine theilweise Oxydation bewirkt, was sich durch das Auftreten schwefliger

---

1) Ein Destillationsverfahren, welches die Darstellung leichter Oele durch Zersetzung schwerer, geringwerthiger Oele zum Gegenstand hat, ist die Destillation unter höherem Druck. Das Verfahren (von Krey herrührend) wird in Webau mit zwei Apparaten ausgeübt. Da der Markt für Gasöle sich gebessert hat, ist eine grössere Anwendung des Verfahrens für die nächste Zeit nicht zu erwarten (vgl. J. 1886, 1100; 1889, 15; 1890, 62 u. 66).

Säuren bemerkbar macht. Bei Anwendung concentrirter Säuren ist das Mischproduct schwarz und dickflüssig. Dasselbe wird dann in geschlossenen Gefässen bei vorgelegtem

Fig. 118.

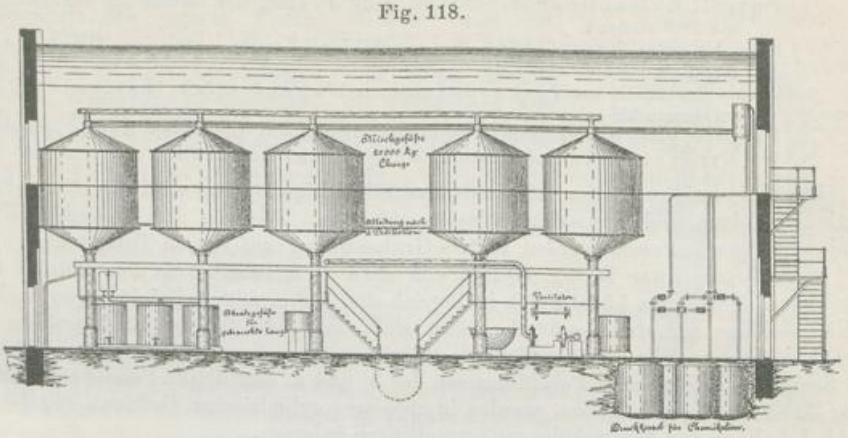
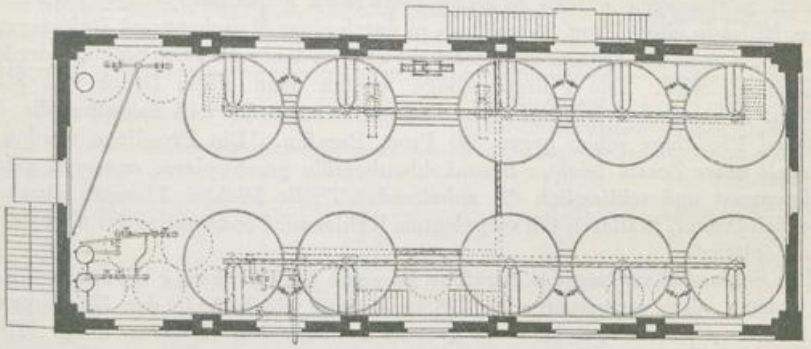


Fig. 119.



Kühler durch einströmenden Dampf zerlegt, die Abfallsäure abgezogen und die ausgefällten Harze dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. (Vgl. J. 1898, 34.)

Durch Natronlauge werden den Mineralölen die sauren Stoffe entzogen, sog. Kreosot; sie gehören zum Theil der Phenolreihe an. Phenol ist nicht vorhanden, wohl aber die drei Kresole, in hochsiedenden Antheilen hat v. Boyen (J. 1890, 78) Kreosol gefunden. Verdünnt man die Kreosotnatronlösung bis zur sechsfachen Menge mit Wasser, so scheiden sich Oele mit sehr hohem spec. Gewicht aus. Die davon befreite Kreosotnatronlösung lässt sich dann beliebig mit Wasser verdünnen, ohne sich zu trüben. Das Kreosotnatron wird als solches zum Imprägniren von Grubenhölzern verbraucht oder durch verdünnte Säuren zerlegt und das abgeschiedene Rohkreosot verkauft. Der Schwefel tritt in welchselnden Mengen auf. Im Rohtheer sind 0,4 bis 4 Proc. Schwefel gefunden worden; ein Mittel zu seiner völligen Beseitigung ist leider noch nicht vorhanden.

Die Oelfabrikate[1]) aus dem Braunkohlentheer sind:

1) Vgl. J. 1890, 63; 1896, 55.

leichtes Braunkohlentheeröl (auch — fälschlich — Benzin genannt) im spec. Gew. 0,790 bis 0,800,
Solaröl, Leuchtöl, 0,825/30, farblos, bis 260° siedend,
Putzöl, Extractionsöl, 0,850/60, Entfl.-P. 100°, fast farblos bis schwach gelb, bis 280° siedend,
helle bis rothe Paraffinöle für verschiedene Zwecke, auch zur Vergasung, 0,860/80, bis 300° siedend,
dunkle Paraffinöle zur Vergasung und zur Wagenfettfabrikation, 0,880/925, rothbraun bis schwarz,
Fettöle, gelbe und gelbrothe Paraffinöle, 0,880/0,900, für bessere Schmiermittel, Kreosotproducte, Braunkohlenpech, Goudron.

Den bei der Destillation erhaltenen paraffinhaltigen Oelen wird das Paraffin durch Abkühlung und Krystallisirenlassen entzogen. Die von der Theerdestillation erhaltenen Paraffinmassen werden mittels Grubenwasser auf dessen Temperatur (etwa 18°) gekühlt und zwar in sog. Hülsen von etwa 27 k Inhalt. In den gleichen Gefässen (von denen etwa 5500 Stück in Betrieb sind), aber mittels Salzlösungen, welche in Eismaschinen auf etwa —5° abgekühlt sind, auf etwa 0° abgekühlt werden die Paraffinmassen, welche der 2. und 3. Destillation entstammend, Paraffine von 42° bis 48° Schmelzpunkt geben. Paraffinmassen der 3. und 4. Destillation, welche Paraffine unter 42° Schmelzpunkt geben, werden in grösseren cylindrischen Gefässen (zu 40 bis 50 hk Inhalt) in der Winterkälte auskrystallisiren gelassen.

Die zur Kühlung der in Hülsen auskrystallisirten Weichparaffinmassen verwendeten Salzlösungen werden in Eismaschinen abgekühlt [1]). Das Paraffin fällt aus der Hülse in einen Trog, in welchem es durch einen Maischapparat zerkleinert und und von hier nach den Filterpressen gedrückt wird, in denen die erste Entölung der Masse vorgenommen wird. Die Filterpresslinge werden dann einem Druck von 80 bis 100 Atm. in stehenden hydraulischen Pressen unterworfen und enthalten die dabei erhaltenen Presslinge schon gegen 90 Proc. Paraffin. Die Presslinge werden nun wiederholt unter Zusatz leichter Braunkohlentheeröle geschmolzen, erstarren gelassen und abgepresst und schliesslich die anhaftenden Theile leichter Theeröle durch einströmenden Dampf, in Blasen mit vorgelegtem Kühler zur Condensation des abgeblasenen Benzins, entfernt.

Die Schlussbehandlung des Paraffins ist seine Entfärbung mittels Thierkohle bezw. dem sogenannten Entfärbungspulver (Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation). Dieselbe geschieht in grossen cylindrischen Gefässen durch Mischen mit Luft, letztere getrocknet und filtrirt. Die Trennung vom Entfärbungsmittel geschieht mittels Filtriren durch Papier. Dasselbe wird nach seinem Gebrauch ausgelaugt [2]).

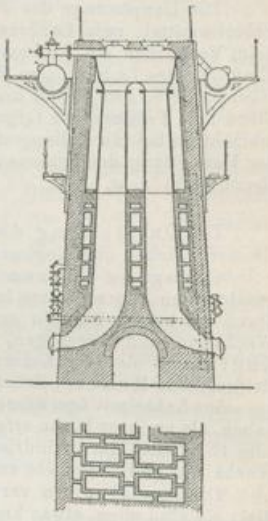
Destillation bituminöser Schiefer. Bei Autun (Saône et Loire) werden jährlich etwa 200 000 t bituminöse Schiefer in stehenden eisernen Retorten abdestillirt; die Heizung der Retorten erfolgt mit den Destillationsrückständen und den entweichenden Gasen. 100 k Schiefer geben 4 bis 6 *l* Rohöl. Dasselbe scheint aus Kohlenstoffverbindungen der Reihen C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n-6} nebst veränderlichen Mengen abgeleiteter Phenolverbindungen zu bestehen. Das Rohöl enthält Paraffin und Schwefelverbindungen, welche ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen. Ausserdem werden etwa 0,5 k Ammoniak erhalten (J. 1897, 66).

Weit bedeutender ist die Schieferölindustrie in Schottland. Der bituminöse Schiefer wird in stehenden Retorten bei annähernd Dunkelrothglut

1) Beilby kühlte zuerst die Räume durch Eismaschinen (J. 1885, 1240; 1886, 1074).
2) Vgl. J. 1889, 24; 1890, 53.

destillirt. Am verbreitetsten ist die Retorte von Young und Beilby (Fig. 120 und 121), deren unterer Theil aus Scharmotte hergestellt ist, während der obere Theil aus Gusseisen besteht; Fig. 121 zeigt den Querschnitt des unteren Theils. Geheizt wird mit den Destillationsgasen. Zur Erhöhung der Ammoniak-, Theer- und Gasausbeute wird unten in die Retorten Wasserdampf eingeführt; die Einführung von Luft, um den Kohlenstoff der Destillationsrückstände zu verbrennen, hat sich nicht sonderlich bewährt. 1 t Schiefer gibt etwa 90 bis 135 *l* Theer bez. bei der Verarbeitung:

Fig. 120 u. 121.



38 bis 50 *l* Leuchtöl,
15 „ 25 *l* Schmieröl,
13 „ 19 k Rohparaffin,
16 „ 27 k schwefelsaures Ammonium.

Es werden jährlich etwa 2 Millionen t Schiefer verarbeitet (vgl. J. 1890 und 1898).

Paraffin ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzin, schwer in Eisessig und Aethylalkohol (J. 1888, 54). Braunkohlenparaffin, sog. Schuppenparaffin besteht nach Krafft (J. 1888, 57) aus folgenden Normalparaffinen:

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm Druck	Spec. Gew. eben geschmolzen
Heptadecan $C_{17}H_{36}$	22,5°	170°	0,7767
Octadecan $C_{18}H_{38}$	28°	181,5°	0,7768
Nonadecan $C_{19}H_{40}$	32°	193°	0,7774
Eicosan $C_{20}H_{42}$	36,7°	205°	0,7779
Heneicosan $C_{21}H_{44}$	40,4°	215°	0,7783
Docosan $C_{22}H_{46}$	44,4°	224,5°	0,7782
Tricosan $C_{23}H_{48}$	47,7°	234°	0,7785

Nach Krey (J. 1890, 52) enthält Paraffin aber auch wenig Procente ungesättigter Kohlenwasserstoffe[1]). Das spec. Gewicht (auf 1000) des geschmolzenen Paraffins bei verschiedenen Temperaturen ist nach Redwood (J. 1889, 23):

Temperatur	Schmelzpunkte der verschiedenen Sorten:						
	42,2°	45,5°	49,1°	50,1°	50,5°	53,5°	56,2°
71,1°	770,69	771,93	773,91	770,79	770,23	775,73	777,23
68,3°	771,19	773,30	775,31	771,49	771,63	776,53	778,53
65,5°	773,09	774,73	776,57	773,19	772,83	778,03	780,03
62,8°	775,09	776,20	777,77	775,19	774,63	779,73	781,53
60,0°	776,79	777,63	778,47	776,89	776,33	781,33	783,33
57,2°	778,99	779,53	781,47	778,89	778,43	783,03	—
54,5°	780,49	781,13	782,67	780,29	779,73	—	—
51,7°	781,99	783,43	784,41	—	—	—	—
48,9°	783,59	784,73	—	—	—	—	—
46,1°	785,29	—	—	—	—	—	—

1) Untersuchung und Bestimmung von Paraffin nach Zaloziecki, Eisenlohr u. A. siehe J. 1893, 61; 1897, 64.

Specifisches Gewicht des festen Paraffins bei 15,5°:

Temperatur Schmelzpunkte	41,1°	44°	49,1°	50,1°	52°	55°
Spec. Gew.	875,25	882,30	898,95	901,05	903,50	908,65

Die Hauptmenge des Paraffins wird zu Paraffinkerzen verarbeitet. Ausserdem als Schmiermittel, zum Conserviren von Holz, zum Verhüten des Schäumens und Uebersteigens beim Verkochen des Zuckersaftes in den Vacuumpfannen, zum Conserviren von Fleisch, zum Einfetten des Leders, zum Wasserdichtmachen von Geweben, zum Satiniren und Poliren der Glanzpapiere, zum Ersatz des Wachses bei der Bereitung des Wachspapieres und der Stearinsäure zum Tränken von Gypsgegenständen, zum Tränken der Zündhölzer, in der Spielwaarenfabrikation bei Herstellung der Puppenköpfe, bez. des wachsartigen Ueberzuges derselben, in der Herstellung der Patronen; zum Tränken von hölzernen Gährbottichen in der Brauerei und Brennerei u. s. w.

Die Darstellung der Kerzen aus Paraffin und Stearin geschieht fast nur noch durch Giessen; Ziehen und Angiessen kommen nur für Talg und Wachs in Frage.

Gezogene Kerzen werden durch wiederholtes Eintauchen der Dochte[1]) in die geschmolzene Kerzenmasse hergestellt. Zur Herstellung der Wachsstöcke, welche jetzt oft durch solche aus Paraffin ersetzt werden, wird der Docht langsam durch das geschmolzene Wachs hin- und hergezogen, bis die durch ein Zieheisen bestimmte Dicke erreicht ist. Beim Angiessen der Wachskerzen werden die Dochte an den am Umfang eines frei stehenden Reifens, dem Kranze, befestigten Haken aufgehängt und unter stetigem Umdrehen des Dochtes um seine Achse mit dem flüssig erhaltenen Wachse übergossen, bis sie so viel davon aufgenommen haben, als zu ihrer Dicke erforderlich war, worauf man ihnen durch Ausrollen auf einer Marmor- oder Holzplatte die cylindrische Gestalt gibt. Gewöhnlich tränkt man zuerst die Dochte mit Wachs und giesst sie dann zur Hälfte mit Wachs an.

Die zum Giessen verwendeten Kerzenformen bestehen meist aus 2 Th. Zinn auf 1 Th. Blei; sie sind enge, etwas kegelförmige Röhren, welche inwendig sehr glatt sein müssen, um den Kerzen eben diese Glätte mitzutheilen. In die Achse derselben wird der Docht eingezogen, welcher einerseits in einem kleinen Loche am untern Ende, andererseits an einem auf das obere weite Ende gesesetzten Trichter befestigt ist. Durch diesen Trichter wird zugleich die geschmolzene Fettsubstanz gegossen. Die in älteren Fabriken übliche Form besteht aus dem Cylinder und dem Talgtrichter; mit dem Drahthaken wird der Docht durchgezogen. Man verwendet gewöhnlich eine gemeinsame Kapsel (Trichter) für 30 Formen. Ein grosser Blechkasten, in welchem sich die Formen befinden, steht in einem zweiten, welcher durch Wasserdampf erwärmt wird. Sobald die Kerzenformen bis auf 45° erwärmt sind, hebt man den Kasten heraus und füllt die Formen mit der geschmolzenen Stearinsäure. Nach der Füllung überlässt man die Formen sich selbst, bis die Kerzen erkaltet sind und herausgenommen werden können.

Für Paraffin und Stearin verwendet man fast ausschliesslich Lichtgiessmaschinen[2]). Bei der Maschine von Motard z. B. ist auf dem oberen Rand eine

---

1) Früher war der Docht gedreht, d. h. die einzelnen Baumwollfäden lagen, eine steile Schraubenlinie beschreibend, neben einander. Cambacérès empfahl, um das lästige Putzen der Flamme zu vermeiden, die Einführung der geflochtenen Dochte, wodurch die Lichtscheere entbehrlich wird. Unter dem Einflusse der Spannung, in welcher sich die einzelnen Baumwollfäden des zopfartig, gewöhnlich nur dreischnürig geflochtenen Dochtes befinden, erleidet das aus der Kerzenmasse hervorragende Ende desselben eine Krümmung, welche seine Spitze ausserhalb der Flamme hält und ihr gestattet, in der frei umspielenden Luft schnell zu verglimmen. — Milly empfahl (1830) Borsäure und Phosphorsäure, welche mit den Aschenbestandtheilen des Dochtes zu einer Glasmasse zusammentraten und am Ende des Dochtes eine schwere Glasperle bildeten, wovon sich der Docht dergestalt bog, dass er ausserhalb der Flamme endete und verbrannte. In französischen Fabriken taucht man die Dochte in eine 2proc. Lösung von Borsäure. Payen empfahl als Dochtbeize eine mit 0,3 bis 0,5 Proc. Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 bis 8 g Borsäure im Liter Wasser. In österreichischen Stearinkerzenfabriken wendet man phosphorsaures Ammoniak an. Bolley machte auf eine Salmiaklösung von 2 bis 3° B. als auf wohlfeile Dochtbeize aufmerksam.

2) Vgl. J. 1881, 997; 1882, 1071; 1884, 1281; 1887, 66. — Die Kerzenfabrik Webau ist die grösste Kerzenfabrik Deutschlands. Aus dem verschiedenen Kerzenmaterial werden Paraffinkerzen und Compositionskerzen fabricirt, erstere in verschiedenen qualitativen Abstufungen als Krystall-, Brillant-, Paraffin-, Naturellkerzen und Weih-

Schlittenführung *a* (Fig. 122 u. 123) so befestigt, dass die Schneidmaschine *B* leicht eingesetzt und ausgehoben werden kann. Die senkrechte Welle *J* trägt unten die Kreissäge *b*, weiter oben die Schraube ohne Ende *c*, welche in das Rad *d* eingreift, auf dessen Achse sich eine über den Bügel *e* gespannte Schnur aufwickelt, so dass die Säge selbstthätig von einem Ende der Maschine zum anderen bewegt wird. Zur Füllung der Formen *f* wird das betreffende Material in das Giessschiff *C* eingetragen. Von der durch Trieb *h* bewegten Zahnstange *g* wird ein Rahmen getragen, auf welchem sich, der Anzahl der Gussformen entsprechend, lange Röhrchen *s* befinden, so dass durch Anheben dieser Röhren die erkalteten Lichte nach oben bewegt und die durch *s* laufenden Dochte *r* nachgezogen werden. Mit der Windevorrichtung hängt ein Tritthebel *n* zusammen, an dessen senkrechtem, geschlitztem Theile *k* die Nase *l* so einstellbar ist, dass die Lichte in bestimmter Länge und bestimmtem Gewicht geschnitten werden können, indem beim Aufwinden der Steg *m* gegen die Nase *l* anschlägt. Ausserdem ist an einer Seite einer ihrer Länge nach verstellbare Sperrklinke *o* angebracht, welche so eingestellt wird, dass sie für den ersten Anhub genau in das Sperrad *p* einfällt und den Rückgang hindert. Nachdem dies geschehen, wird von der aus Drahtspiralen gebildeten biegsamen Welle *q* mittels Verkuppelung bei *z* die Bewegung auf die Kreissäge übertragen, so dass diese, sich selbstthätig vorwärts bewegend, die über den Rand der Formen ragenden Uebergussstücke abschneidet.

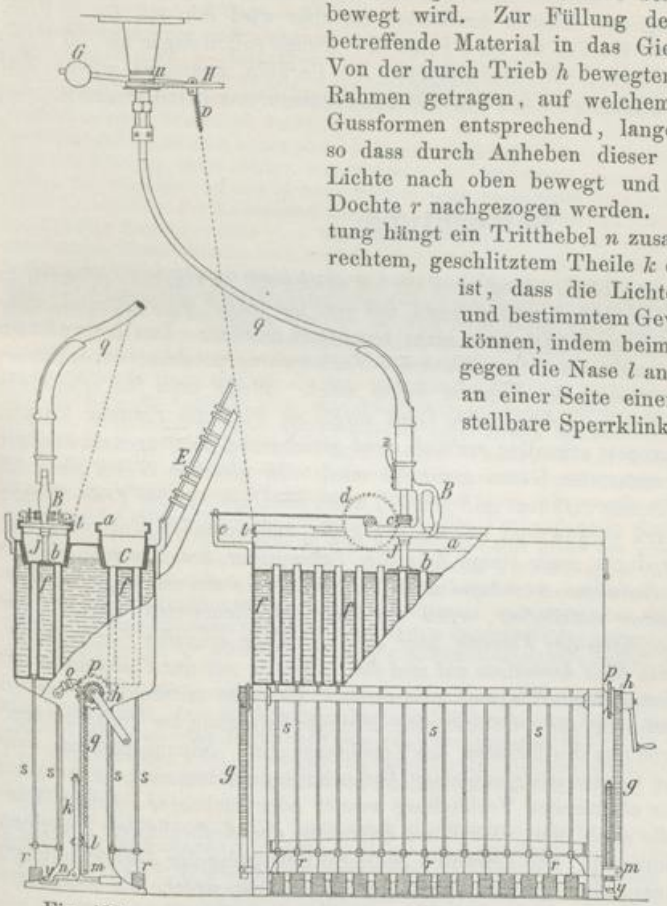


Fig. 122. Fig. 123.

Hierauf wird durch den Arbeiter der Tritt *y* abwärts bewegt, dadurch die Nase *l* zurückgezogen, wonach ein weiteres Aufwinden der Lichte aus den Formen stattfindet. Dabei bewegen sich die Lichte, durch welche gleichzeitig die Dochte *r* nachgezogen sind, durch die niedergeklappte Klemmvorrichtung *E* und werden dort so lange festgehalten, bis die Röhren *s* mit ihrem trichterförmigen Aufsatz niedergewunden sind und ein erneutes Füllen der Formen stattgefunden hat. Die Säge, welche bereits vorher

nachtskerzen. Die Compositionskerze hat durch einen grösseren Gehalt an Stearin das Aeussere der Stearinkerze, während die Paraffinkerze bläulichweiss durchscheinend ist. (Vgl. Scheithauer: Mineralöle.)

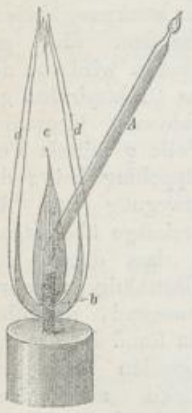
am Ende ihrer Bahn anlangte, wird dadurch selbstthätig ausgerückt, dass die vordere Supportkante an den an einer Kette befestigten Ring *t* stösst, wonach das Gewicht *G* derart zur Wirkung gelangt, dass mittels des Riemenführers *H* der Riemen auf die lose Scheibe *u* gebracht wird. Die Feder *v* dient zur Ausgleichung etwaiger Unterschiede in der Entfernung von der Transmission zu den einzelnen Maschinen.

Das zur Herstellung von Kerzen bestimmte Paraffin wird mit 1,5 bis 2 Proc. Stearin versetzt, für bunte Kerzen bis zu 4 Proc. [1]). Einige sollen sogar bis 15 Proc. zusetzen, während umgekehrt den Stearinkerzen oft Paraffin zugesetzt wird. Zur Herstellung schwarzer Kerzen wird das Paraffin mit Anacardiumschalen erwärmt.

Beleuchtung.

Werden feste Körper erhitzt, so beginnen sie bei etwa 400° im Dunkeln schwach zu leuchten, bei etwa 600° werden sie rothglühend, bei 900 bis 1000° weissglühend, während Gase selbst bei 1500 bis 2000° noch nicht leuchtend werden. Das Leuchten der Flamme ist somit nicht als Selbstglühen der Verbrennungsproducte zu erklären, wie auch schon die Betrachtung der Flamme selbst zeigt. Wenn man für schnellere Mischung der zur Verbrennung gelangenden Gase sorgt, so wird die Flamme kürzer, weil der Verbrennungsprocess schneller verläuft, und gleichzeitig heisser, weil weniger kalte Luft mit den verbrennenden Gasen gemischt wird. In gleicher Weise wird die Flamme verkürzt und heisser, wenn die Gase vor der Verbrennung stark vorgewärmt werden. Da die aufsteigenden Verbrennungsproducte noch einige Zeit die Temperatur der Flamme nahezu beibehalten, so müsste nach W. Siemens ein umgekehrtes Verhalten stattfinden, wenn die Gase selbstleuchtend wären. Das Leuchten der Flamme hört aber in einer scharfen Begrenzungslinie über derselben auf und fällt offenbar mit der Vollendung der chemischen Wirkung zusammen. Es muss mithin diese selbst und nicht die durch dieselbe erzeugte Erhitzung der Verbrennungsproducte die Ursache des Leuchtens sein. Nimmt man an, dass die Gasmolecüle mit einer Aetherhülle umgeben sind, so muss bei der chemischen Verbindung zweier oder mehrerer solcher Molecüle auch eine veränderte Lagerung der Aetherhüllen derselben eintreten. Die hierdurch bedingte Bewegung der Aethertheilchen muss sich durch Schwingungen ausgleichen, welche die Ausgangspunkte der Licht- und Wärmewellenzüge bilden können [2]).

Fig. 124.



In einer Kerzenflamme kann man vier Schichten unterscheiden. Den dunkeln Kern *a* (Fig. 124) bilden die durch Vergasung der in dem

1) Eigenthümlich ist das Verhalten der Paraffin-Stearinmischungen. Je nach den Schmelzpunkten und Mengen der Bestandtheile zeigt die Mischung bedeutende Erniedrigung des Schmelzpunktes, z. B. $^2/_3$ Paraffin von 45° und $^1/_3$ Stearin von 54° geben eine Composition von 41° (berechneter Durchschnitt 48°). Die gleiche Abweichung (7°) zeigt eine Mischung von $^1/_3$ Paraffin von 57° und $^2/_3$ Stearin von 54°; die Mischung hat einen Schmelzpunkt von 48°. — Stearin scheidet sich in der Mischung, so lange diese flüssig, leicht aus. Krey fand den Stearingehalt in Spitze und Fuss der Compositionskerze um 2 bis 3 Proc. verschieden. — Das Reten zeigt übrigens in Paraffinmischungen dasselbe Verhalten, nur noch in viel stärkerem Maasse. Krey fand bei 16proc. Reten-Paraffinmischungen (Schmelzpunkt 90° mit Paraffin von 54° und 49°) für die Composition von 53° und 47°. (J. 1890, 53.)

2) J. 1883, 1235; 1897, 134; Wied. Annal. 19. 73.

Dochte aufgestiegenen Brennstoffe (Talg, Paraffin u. dgl.) gebildeten Gase, welche sich an der Spitze eines in die Flamme gehaltenen Glasrohres *A* entzünden lassen. Der Zudrang der Luft ist namentlich gegen die Achse der Flamme gerichtet, der lasurblaue Theil *b* hat daher eine niedrige Temperatur. In der leuchtenden Hülle *c* reicht der Sauerstoff der zutretenden Luft nur theilweise zur Verbrennung aus, während in dem nicht leuchtenden Schleier *d* die unvollständigen Oxydationsproducte in überschüssiger Luft verbrennen.

Nach Davy wird nun das Leuchten der Flamme bedingt durch den in der Hülle *c* ausgeschiedenen festen Kohlenstoff, welcher durch den verbrennenden Wasserstoff u. s. w. weissglühend wird. — Nach Kersten findet die Verbrennung nicht im Innern, sondern nur in dem Schleier *d* und in dem Theile des leuchtenden Mantels, der ihm zunächst liegt, statt, denn es kann nicht angenommen werden, dass durch eine Schicht glühenden Wasserstoffs und Kohlenstoffs eine Spur Sauerstoff eindringen könne; die im Innern wahrgenommenen Verbrennungsproducte sind nicht dort entstanden, sondern nur durch Diffusion dahin gelangt. Die Gesammthitze der Flamme rührt mithin vom Schleier der Verbrennungszone her. Die Temperatur des Innern der Flamme und des Mantels nimmt nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende Theil, in welchem der Kohlenstoff durch die Hitze ausgeschieden wird, unten eine dünne Hülle des dunklen Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoffgase in ihre Bestandtheile sich spalten, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das gesammte Innere, weshalb man hier eine massive leuchtende Flamme hat. Indem dann der freie Kohlenstoff dem sauerstoffreichen Schleier sich nähert, verbrennt er zu Kohlensäure, und hauptsächlich während dieser Verbrennung leuchtet er, und zwar um so mehr, je lebhafter sie ist. In dem Schleier verbrennt mithin zuerst Kohlenoxyd und Wasserstoff zugleich; dass dieser Schleier am unteren Theile noch keinen leuchtenden Mantel bildet, erklärt sich daraus, dass die Masse der inneren Gase noch zu kalt ist, als dass eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen möglich wäre.

Frankland zeigte, dass eine Stearinkerzenflamme auf dem Montblanc ihre Leuchtkraft verliert, dass dagegen eine Spiritusflamme unter Druck mit leuchtender, sogar mit russender Flamme brennt. Es ist ferner bekannt, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd unter Druck mit leuchtender Flamme, Schwefelkohlenstoff im Sauerstoff unter starker Lichtentwickelung brennt, so dass es zweifellos auch leuchtende Flammen ohne schwebende glühende Körperchen gibt. Frankland und Tyndall meinten daher, das Vorhandensein dichter Dämpfe der höheren Kohlenwasserstoffverbindungen in dem Leuchtgase und nicht der ausgeschiedene feste Kohlenstoff sei die Ursache des Leuchtens. Im Gase sind Verbindungen von sehr hoher Dichtigkeit, welche als Dämpfe ebenso wie z. B. der Arsendampf im Stande sind, die Flamme leuchtend zu machen; diese Dämpfe halten sich in der Flamme unzersetzt, bis sie den äusseren Mantel derselben erreichen und dann in Berührung mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbrennen. Darnach wären es die dichten brennenden Kohlenwasserstoffe selbst, welchen die Flamme ihre Leuchtkraft verdankt.

Dass aber die gewöhnliche Leuchtflamme thatsächlich glühende Kohlenstofftheilchen enthält, folgt daraus, dass die Leuchtgasflamme die durch eine Linse gesammelten Sonnenstrahlen reflectirt und dass eine leuchtende Gas- oder Stearinkerzenflamme in hellerer (elektrischer) Beleuchtung Schatten wirft. Die gewöhnlichen Leuchtflammen verdanken daher ihre Leuchtkraft thatsächlich wesentlich den glühenden Kohlenstofftheilchen. (Vgl. J. 1875, 1099; 1881, 1041; 1892, 84; 1897, 131.)

Nach Lewes wird die Temperatur der Flamme hervorgebracht einmal durch die Zersetzung der (endothermen) Acetylenmolekel, sodann durch die Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenoxyds und einiger Kohlenwasserstoffe und endlich durch die Verbrennung der festen Kohlentheilchen. Er meint, dass die Localisation der Zersetzungswärme des Acetylens für das Leuchten eine Hauptrolle spielt. Die mittlere durch die Verbrennungsvorgänge allein hervorgerufene Temperatur der Flammen würde nicht im Stande sein, die Kohlentheilchen ins Glühen zu bringen. Jene Localisation ist durch die Schnelligkeit der Zersetzung des Acetylens hervorgebracht; die Schnelligkeit hängt von der Flammentemperatur und dem Verdünnungsgrad des Acetylens ab. (Vgl. J. 1896, 81.)

Lichtmessung.

Versuche, die Leuchtkraft verschiedener Flammen zu messen [1]), wurden bereits im J. 1700 gemacht. Lambert benutzte (1760) zuerst den Umstand, dass ein von zwei

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 66 und 334; ferner J. 1887, 33; 1888, 25; 1889, 69; 1890, 148; 1894, 107; 1896, 65.

Flammen beleuchteter Gegenstand zwei Schatten wirft, die nicht gleich tief sind, wenn die Einwirkung der beiden Flammen auf die die Schatten auffangende Wand nicht ganz gleich ist.

Weitaus am meisten wird zur Messung der verschiedenen Lichtquellen das Photometer von Bunsen angewendet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem in einen Rahmen gespannten Papierschirm, in dessen Mitte sich ein mit Wachs oder Stearin durchscheinend gemachter Fleck oder Streifen befindet. Derselbe erscheint hell auf dunkelm Grunde, wenn der Schirm auf der Rückseite stärker erleuchtet ist als von der Vorderseite, im umgekehrten Fall aber dunkel auf hellem Grunde (vgl. J. 1887, 45). Man bringt auf die eine Seite des Schirmes die Normalflamme, auf die andere die zu messende, und verschiebt diese so lange, bis der Fleck möglichst vollständig verschwindet. Beträgt dann z. B. die Entfernung der Normalflamme vom Schirme 2 dcm, die zu messende Flamme aber 8 dcm, so ist letztere $= 8^2 : 2^2 =$ 16 Kerzen.

Die Nothwendigkeit, Helligkeitsmessungen nicht nur in der wagrechten, sondern auch in anderen Richtungen zu machen, wurde namentlich fühlbar bei der Prüfung elektrischer Bogenlampen, neuerdings aber auch für die Gasbeleuchtung, besonders für die umgekehrten (invertirten) Brenner. Um dieses zu ermöglichen, muss man entweder Spiegel anwenden (J. 1887, 54), oder den Photometerschirm so drehen, dass er in der Halbirungslinie des Winkels stehe, welchen die zu untersuchenden Strahlen einer Lampe mit den wagrechten Strahlen einer Vergleichslichtquelle bilden. (J. 1888, 34.)

Als Lichteinheit benutzt man bis jetzt noch in der Regel eine Kerzenflamme. In Deutschland soll die Photometerkerze einen Durchmesser von 20 mm haben, genau cylindrisch und so lang sein, dass 12 Kerzen 1 k wiegen. Die Dochte sollen in möglichster Gleichförmigkeit aus 24 baumwollenen Fäden geflochten sein und trocken für jeden laufenden Meter 668 mg wiegen; sie sind durch einen eingelegten rothen Faden von anderen Dochten abzuzeichnen. Das Kerzenmaterial soll möglichst reines Paraffin sein und von einem nicht unter 55° liegenden Erstarrungspunkt. Flammenhöhe 50 mm. — In München gilt noch als Einheit die Stearinkerze, welche aus einem Stearin mit 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt sein soll. Dieselbe verzehrt nach Schilling in der Stunde im Durchschnitt 10,4 g Stearin bei 52 mm Flammenhöhe. — Die englische Walrathkerze hat einen aus 3 Strängen mit je 17 Fäden geflochtenen Docht; sie soll stündlich 120 Grains (7,78 g) Walrath verzehren, wobei sie eine Flammenhöhe von 45 mm hat. — In Frankreich benutzt man die Carcellampe, welche stündlich 42 g Rüböl verbrennen soll.

Das Verhältniss dieser verschiedenen Normalflammen ist nach Schilling:

Vereinskerze	Münchener Kerze	Englische Walrathkerze	Carcellampe
1000	887	977	102
1128	1000	1102	115
1023	907	1000	104
9826	8715	9600	1000

Monier (J. 1884, 1262) fand 1 Carcel = 7,5 Vereinsparaffinkerzen, = 7,5 Bougies d'Etoile, = 6,5 Münchener Stearin-, = 8,3 Walrathkerzen.

Die so ungemein verschiedenen Angaben über die Lichtstärke der Normalkerzen veranlasste Hefner-Alteneck zur Aufstellung folgender Lichteinheit: Diese Lichteinheit ist die Leuchtkraft einer in ruhig stehender, reiner atmosphärischer Luft brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen. Diese Lichteinheit ist gleich der Leuchtkraft einer englischen Walrathkerze bei 43 mm Flammenhöhe (J. 1887, 37). Nach Versuchen ist 1 Amylacetatflamme = 0,808 deutschen Vereinsparaffinkerzen = 0,879 engl. Walrathkerzen (J. 1889, 73; 1890, 148; 1893, 151).

Die internationale Conferenz von 1883/84 in Paris hat als Einheit des weissen Lichtes diejenige Lichtmenge angenommen, welche von 1 qc geschmolzenem reinem Platin bei der Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird (J. 1884, 1271; 1896, 66).

Auf Grund der Beschlüsse des internationalen Elektriker-Congresses empfiehlt Weber (J. 1897, 126) folgende Grössen:

1. Lichtstärke = Intensität punktförmiger Lichtquellen = Intensité = Puissance lumineuse = Intensity of light = Luminous power = Intensità luminosa.
2. Lichtstrom = Erfüllung eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehenden räumlichen Winkels mit Licht = Flux lumineux = Flux of light = Flusso luminoso.
3. Lichtleistung = Lichtmenge = Product eines Lichtstromes mit der Zeit seines Bestehens = Eclairage = Quantité de lumière = Quantity of light = Illuminazione.
4. Beleuchtung = Summe aller auf eine Fläche auftreffender Lichtströme per Flächengrösse = Eclairement = Illumination = Illuminamento.
5. Flächenhelligkeit = Lichtstärke per Fläche = Eclat intrinsèque = Intrinsic brilliancy = Brightness = Splendore und allenfalls
6. Belichtung = Product aus Beleuchtung mal Zeit.

Die Lichtcommission des Elektr. Vereins hat nun beschlossen:

1. Die Einheit der Lichtstärke ist die Kerze; sie wird durch die horizontale Lichtstärke der Hefnerlampe dargestellt.
2. Für die photometrischen Grössen gibt die nachstehende Tabelle Namen, Symbole, Einheiten und deren abgekürzte Bezeichnungen.

Name	Symbol	Einheit	Bezeichnung
Lichtstärke	J	Kerze (Hefnerkerze)	HK
Lichtstrom	$\Phi = J\omega = \frac{J}{r^2} S$	Lumen	Lm
Beleuchtungsstärke	$E = \frac{\Phi}{S} = \frac{J}{r^2}$	Lux (Meterkerze)	Lx
Flächenhelle	$e = \frac{J}{s}$	Kerze auf 1 qc	—
Lichtleistung	$Q = \Phi T$	Lumenstunde	—

Dabei bedeutet
ω einen räumlichen Winkel,
S eine Fläche in qm, s eine Fläche in qc, beide senkrecht zur Strahlrichtung,
r eine Entfernung in m,
T eine Zeit in Stunden.

Mit der Aufstellung dieser internationalen Lichteinheit ist leider nur wenig gewonnen, da sie nicht wie etwa ein Meterstab verwendet, sondern in jedem einzelnen Falle hergestellt werden muss, dazu aber solche Vorrichtungen erfordert, dass sie praktisch wohl nie zur Anwendung kommt. Am zuverlässigsten erscheint die Amylacetatlampe, welche voraussichtlich die übrigen Lichteinheiten verdrängen wird.

Die Beleuchtung geschieht:

1) durch Verbrennen fester, in Kerzenform gebrachter Brennstoffe, wie Talg, Stearin, Paraffin, Wachs;

2) mittels flüssiger Stoffe, welche in Lampen gebrannt werden, und zwar a. flüssige Fette, wie Rapsöl, Olivenöl, Thran; b. flüchtige Oele, namentlich Erdöl, Solaröl, Camphin (gereinigtes Terpentinöl);

3) durch Verbrennen von Gasen, welche selbstleuchtend sind, z. B. Steinkohlenleuchtgas, oder zum Erhitzen von Platin, Magnesia, Zirkon u. dgl. dienen, z. B. Wassergas;

4) durch Elektricität.

Kerzenbeleuchtung.

Geschichte. Plinius beschreibt zwar schon das Bleichen des Wachses, Wachskerzen scheinen aber erst am Anfang des 4. Jahrh. hergestellt zu sein, Talglichter seit dem 12. Jahrh., Walrathkerzen seit Anfang des 18. Jahrh., Stearinsäurekerzen seit 1834, Paraffinkerzen seit 1850.

Die Herstellung der Kerzen wurde S. 129 beschrieben; Verwendung vgl. S. 159.

Beleuchtung mittels Lampen.

Als flüssige Leuchtstoffe werden verwendet a) fette Oele, b) flüchtige Oele: Camphin, Photogen und Solaröl, oder Erdöl. Von den fetten Oelen wendet man vorzugsweise das Raps- oder Kohlsaatöl, das Winterrübsenöl, das Olivenöl, den Fischthran und seltener das eintrocknende Mohnöl an (s. Fette). Seit dem Emporblühen der Paraffin- und Solarölindustrie und der Einführung des Erdöles hat die Bedeutung der fetten Oele als Leuchtmittel sich ganz ausserordentlich verringert. Neuerdings tritt Spiritus hinzu.

Geschichte. Die Lampe diente schon in den ältesten Zeiten zu Beleuchtungszwecken. Man schreibt ihre Erfindung den alten Aegyptern zu. Von Griechenland und Rom aus verbreitete sich ihr Gebrauch im übrigen Europa. Erst im 18. Jahrhundert treten erhebliche Verbesserungen ein durch Einführung des Glascylinders[1]) durch Quinquet und der hohlen Dochte durch Argand im J. 1786. Vor etwa 50 Jahren noch war in Deutschland fast allgemein die ganz unpraktische Kranzlampe die hauptsächlich eingeführte. Gegen das Jahr 1840 kam die Sturzlampe auf, etwa 1850 die Camphinlampe und die aus Paris stammenden Regulatoren und Moderatoren. In den sechziger Jahren kam die Erdöllampe auf, welche mit der inzwischen verbreiteten Gasbeleuchtung die Oellampe verdrängt hat.

Die Lampe enthält dieselben Theile wie die Kerze, nämlich das Leuchtmittel und den Docht. Bei der Lampe wie bei der Kerze ist das Leuchtmittel flüssig, nur dass in dem oberen Theile der Kerze (der Vertiefung mit dem Dochtende) das Fett im geschmolzenen Zustande gebrannt wird, während in den Lampen das Leuchtmittel bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und deshalb ein Gefäss erforderlich macht, welches den Leuchtstoff enthält und ununterbrochen gleichmässig die Flammen speist.

Rüböl verdunstet bei gewöhnlicher und selbst bei bis über 100° gesteigerter Temperatur nicht, lässt sich daher nicht entzünden. Erst wenn eine solche Erhitzung des Oeles stattgefunden hat, dass sich entzündliche Gase bilden, findet eine Entzündung und ein Verbrennen des Oeles statt. Das Erdöl oder Solaröl verdampft bei höherer Temperatur und kann unverändert destillirt werden, bei noch höherer Temperatur vergast es und geht zum grossen Theil in Leuchtgas über.

Daher verbrennt Erdöl in freier Luft mit russender Flamme, welche aber sofort in eine weisse, stark leuchtende übergeht, wenn man durch Aufsetzen eines Zugglases und dadurch vermehrte Luftzufuhr für die Verbrennung des Ueberschusses an Kohlenstoff sorgt. Während das Rüböl nur in vergaster Gestalt zur Flamme gelangt, kommt das Solaröl, und der ihm ähnliche minder flüchtige Theil des Erdöles, zum grössten Theil dampfförmig in die Flamme. Es ist daher die Mineralöllampe so zu construiren, dass die Verbrennung so vollständig als möglich erfolge und keine Spur des unangenehm riechenden Dampfes unverbrannt entweiche.

Jede Lampe soll: 1) möglichst viel Licht und zwar innerhalb einer bestimmten Zeit (3 bis 8 aufeinanderfolgende Stunden) möglichst gleichförmig geben. Diese Bedingung, eine Folge der vollständigen und in gleicher Intensität fortdauernden Verbrennung des Leuchtmaterials kann nur erfüllt werden bei Anwendung von gereinigtem Leuchtstoff, bei Anwendung eines Dochtes von gleicher Stärke, bei möglichst gleichmässiger Zufuhr des Leuchtstoffes zur Flamme, bei genügender Erhitzung an der Stelle, wo die Verbrennung stattfindet, damit die Vergasung vollständig vor sich gehe, und durch die Regelung der Luftzufuhr. Eine zu geringe Luftmenge gibt oft eine russende Flamme, eine zu grosse Luftzufuhr erniedrigt die Temperatur und gibt gleichfalls dadurch zur Abscheidung von Russ und Bildung von übelriechenden Producten Veranlassung, abgesehen davon, dass selbst vollständige Verbrennung der Flamme vorausgesetzt, zu viel Luft die Leuchtkraft der Flamme beeinträchtigt (J. 1883, 1230); 2) das entwickelte Licht soll auch möglichst zweckmässig benutzt werden; die bekannten Lichtschirme sind als wesentliche Unterstützungsmittel der Beleuchtungszwecke zu nennen.

Eintheilung der Lampen. Nach der Art, in welcher das Oel mittels des Dochtes zu der Stelle gelangt, wo die Lichtentwickelung vor sich geht, kann man sämmtliche Lampen ordnen in:

---

1) Schon Leonardo da Vinci (1452 bis 1519) wusste, dass ein stärkerer Luftstrom die Flamme leuchtender macht. Er empfahl daher, die Lampen mit einem Glascylinder zu versehen. Leider nahm er an, dass der Cylinder durch Wasser gekühlt werden müsse, wodurch wohl sein praktischer Misserfolg erklärlich wird.

1) Sauglampen. Zu den Sauglampen rechnet man die Lampen, in welchen das Oel durch die Capillarität des Dochtes aus dem tiefer gelegenen Oelbehälter an das Dochtende gelangt. Je nach Länge des Oelbehälters zum Docht können die Sauglampen eingetheilt werden α) in solche, bei welchen der Oelbehälter ungefähr in gleicher Höhe liegt mit der Flamme des brennenden Dochtes, a) der brennende Docht befindet sich im Oelbehälter selbst wie bei der Küchenlampe und antiken Lampe, oder b) Oelbehälter und Brenner sind von einander getrennt und zwar ist das Oelgefäss seitlich vom Brenner, oder es geht wie bei den Kranzlampen ringförmig um den Docht herum; β) in Lampen, bei welchen das Gefäss für das Oel höher liegt als der Brenner, z. B. die Lampen mit Sturzflasche.

In der antiken Lampe (Fig. 125) liegt in einem langgestreckten offenen oder verschlossenen Oelgefässe ein Büscheldocht, welcher vorn am Schnabel durch eine runde Oeffnung oder von einer Blechdille gehalten wird. Da mit dem Verbrauch der Stand des Oeles sinkt, so muss der Docht das Oel auf eine Höhe heben, welche seine capillare Kraft schliesslich übersteigt; aus Mangel an Oelzufuhr wird daher die Flamme immer düsterer werden und endlich auslöschen.

Fig. 125.

Von denjenigen Sauglampen, bei denen Oelbehälter und Brenner in ungefähr gleicher Höhe, aber getrennt sind, seien erwähnt die sogenannte Studirlampe, bei welcher der Oelbehälter nicht unter dem Dochte, sondern seitlich von dem Brenner ist, und die Kranzlampen, d. h. Lampen mit einem ringförmigen Oelbehälter, welcher zugleich meist zum Tragen des Lampenschirmes dient. — Alle die Lampen, bei denen Brenner und Oelbehälter in gleicher Höhe liegen, geben zwar bei Benutzung des Argandbrenners ein schönes Licht, doch ist dasselbe meist nur von kurzer Dauer und die Lichtstärke eine fortwährend abnehmende.

Um die Verminderung der Lichtstärke während des Brennens der Lampe möglichst zu verhindern, muss das Oel in dem Brenner möglichst in gleicher Höhe erhalten werden; dies lässt sich dadurch erreichen, dass man den Oelbehälter höher stellt als den Brenner. Selbstverständlich ist aber bei dieser Einrichtung eine besondere Vorrichtung erforderlich, welche die Zufuhr des Oeles zu dem Brenner nach Maassgabe des dort stattgehabten Verbrauches regelt, weil sonst das Oel aus dem Behälter in den Brenner strömen und letzterer überlaufen würde. Solche Vorrichtung zeigte die erst durch die Erdöllampe verdrängte Sturz- oder Flaschenlampe.

2) Drucklampen. Bei allen Drucklampen ist der Oelbehälter im Fuss der Lampe und daher weit entfernt vom Brenner. Da die Dochte das Oel auf eine so bedeutende Höhe nicht zu heben vermögen, so ist bei jeder Drucklampe eine besondere Vorrichtung zum Heben des Oeles vorhanden, die dem Dochte das Oel in grösserer Menge, als er zu verbrennen im Stande ist, zuführt; der nicht zur Verbrennung kommende Theil tropft ab und wird in einem besonderen Sammler aufgefangen. Sie gehören sämmtlich der Geschichte an.

3) Die Erdöllampen[1]). Die Mineralöle, welche unter dem Namen Solaröl, Pyrogen, Photogen, Petroleum, Petrosolaröl, Kerosin, Pitt-Oel u. s. w. seit dem Jahre 1858 nach und nach das Rüböl verdrängt haben, werden nur in Sauglampen verbrannt, bei denen das Oelgefäss unterhalb des Dochtes sich befindet. Bei der Sauglampe wirkt die dünnflüssige Beschaffenheit der Mineralöle in Folge des dadurch erleichterten Aufsteigens in den Capillarröhren des Dochtes vortheilhaft, so dass durch das Sinken des Standes im Behälter keine wesentliche Abnahme der Flamme verursacht wird. Bei dem hohen Kohlenstoffgehalt der neuen Leuchtstoffe ist zum rauch- und russfreien Verbrennen eine kräftige Zufuhr von atmosphärischer Luft erforderlich; diese wird vermittelt durch ein geeignetes Zugglas, ferner dadurch, dass der Docht nur wenig aus dem Brenner hervorragt, und endlich durch Aufsetzen einer gewölbten Messingkapsel, welche in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist, etwas länger und breiter als die Mündung des Dochtrohres (mit flachem Dochte); unter

1) Vgl. J. 1880, 848; 1881, 1015; 1883, 1260; 1884, 1286; 1885, 1253; 1886, 1118; 1888, 77; 1889, 81; 1890, 158; 1894, 109.

der Wölbung findet eine Vermengung der Luft mit den brennenden Dämpfen des Mineralöles statt.

Bei der namentlich für schwere Oele bestimmten Lampe von Schuster und Bär (Fig. 126) wird die Luft mittels eines durchlochten Kastens *e*, eines im Innern der Brandröhre befindlichen Luftrohres *v* und des durchlochten Stieles einer Brand-

Fig. 126.

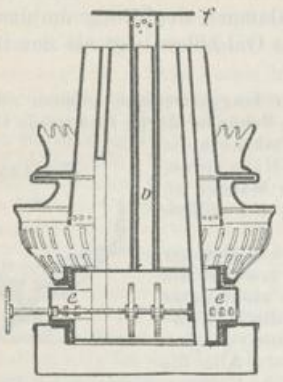
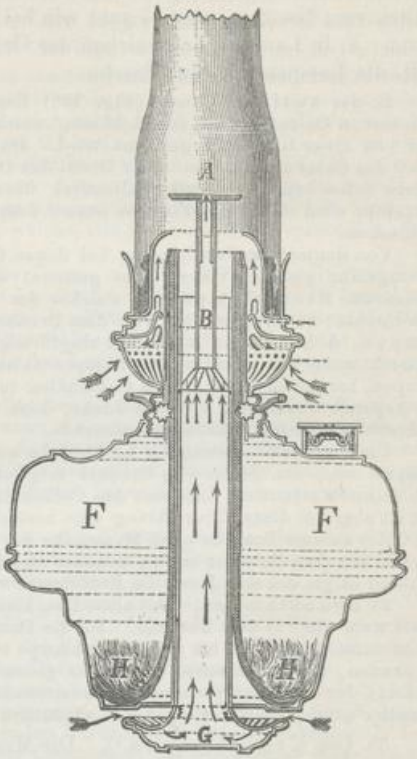


Fig. 127.



scheibe *f* zugeführt. Da die Brandscheibe und das obere Ende des Luftrohres sich nach dem Anzünden des Dochtes schnell erwärmen, so wird kalte Luft in kräftigem Strome angesaugt; diese letztere wirkt gleichzeitig abkühlend auf die übrigen Brennertheile und die Dochthülsen, so dass explosionsfähige Gase sich nicht entwickeln und die Dochte längere Zeit ihre Saugkraft bewahren. Dieser Brenner gibt mit Solaröl oder dem sogenannten Kaiseröl eine helle, weisse, ruhige und völlig geruchlose Leuchtflamme.

Die in neuester Zeit in den Handel kommenden sog. Reichslampen geben bis 110 Kerzen Leuchtkraft. Dieselbe unterscheidet sich dadurch von den sonst üblichen Erdöllampen, dass das Luftzuführrohr *G* (Fig. 127) mitten durch das Oelgefäss *F* mit Docht *H* geht. Der sternförmige Einsatz *B* mit Brandscheibe *A* regelt die Luftvertheilung.

Regenerativerdöllampen haben bis jetzt keine nennenswerthen praktischen Erfolge (J. 1887, 85; 1890, 158).

Besonders für Arbeiten im Freien sind neuerdings die Oeldampfbrenner[1]) wichtig geworden, in denen schwere Steinkohlentheeröle zerstäubt verbrannt werden. Nach Hannay wird z. B. das bei *a* (Fig. 128 S. 137) unter Druck zugeführte, durch die mit feiner Oeffnung versehene Düse *c* des Rohres *b* austretende Oel an der Brennermündung zerstäubt, indem durch die Flamme Pressluft oder Dampf um die innere Düse *c* in den Raum zwischen *c* und der äusseren Düse *d* geleitet wird. Die Luft

1) J. 1887, 87; 1888, 79; 1889, 83; 1890, 160; 1894, 110.

wird mit etwas geringerem Drucke als der Brennstoff bei *e* eingeführt, durchstreicht Rohr *f* sowie Schlange *g* und gelangt durch Rohr *h* nach dem Raume zwischen den Düsen *c*, *d*, während Verbrennungsluft ausserdem durch Löcher eines Mantels *i* über den Rand *n* zugeleitet wird. Ein kleiner Dochtbrenner *m* entzündet die etwa erloschene Hauptflamme wieder.

Bei der Beleuchtungsvorrichtung der Lucigen Light Comp. wird der Brennstoff der Pfanne *p* (Fig. 129) aus einem luftdicht geschlossenen Behälter mittels des Rohres *o* und des Lufteinlasses *q* zugeführt, so dass in *p* ein nahezu gleichbleibender Abstand herrscht. Das Oel wird an der Oberfläche entzündet und in die Mitte dieser Flamme wird mittels des Stutzens *s* Wasserdampf eingeführt, welcher gleichzeitig durch die Oeffnungen *r* und *s* Luft ansaugt. Die Verdampfung des in *v* eingeführten Druckwassers erfolgt in der Schlange *w* durch die erzeugte Flamme selbst. Die so erzeugte Flammengarbe schlägt innerhalb der Schlange *w* empor und zur Oeffnung *z* heraus.

Solaröllampen erforderten nach Grotowsky (J. 1890, 66) für 100 Kerzenstunden 318 g Solaröl. Nach Glasenapp waren 339 bis 500 g russisches Erdöl

Fig. 128.

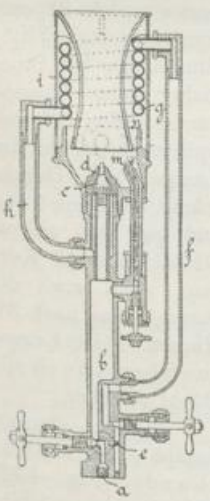


Fig. 129.

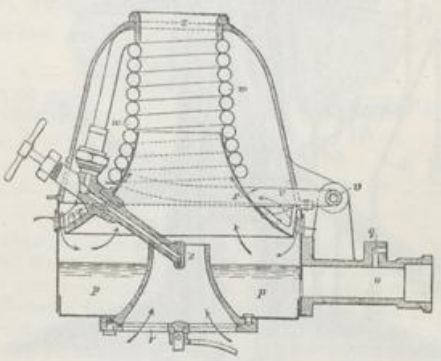
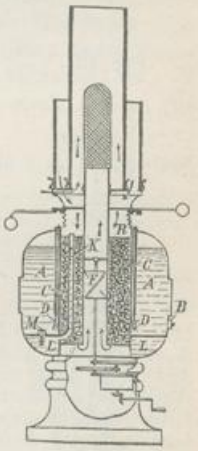


Fig. 130.



erforderlich (J. 1887, 82). Für die besten grossen Brenner fand Verf. früher (J. 1883, 1229) einen Erdöl- oder Solarölverbrauch von nur 280 bis 300 g für 100 Kerzenstunden in wagrechter Richtung (vgl. S. 144). Becker (J. 1894, 111) erhielt für 268 g amerikanisches und nur 230 g russisches Erdöl 100 Kerzenstunden.

Petroleumglühlichtlampe. Nach L. V. Lewitzki (D. R. P. Nr. 96056) steht die obere Kammer *A* (Fig. 130) des Petroleumbehälters, in welche durch einen Stutzen *B* mittels Druckpumpe die Flüssigkeit eingeleitet wird, durch ein Regulirventil *M* mit einer unteren Kammer *L* in Verbindung, von der aus die zum Imprägniren des aufgeschütteten Materials *C* nothwendige Petroleummenge in eine oder mehrere Steigröhren *K* geleitet wird. Die zur Mischung nothwendige Luft wird in einer Kammer *R* durch einen zwischen zwei innerhalb des Behälters *A* concentrisch angeordneten Cylindern befindlichen Docht *D*, nach dessen Anzündung, erwärmt und dadurch veranlasst, das imprägnirte Material zu durchstreichen, um dann als Gasgemisch mit

Hilfe eines im Lampensockel befindlichen Triebwerkes und eines mit ihm in Verbindung stehenden Flügelwerkes *F* zu dem Glühstrumpf geleitet und dort entzündet zu werden. — Die Erdölglühlichtlampen haben noch sehr wenig Verbreitung gefunden, mehr die Spirituslampen.

Spiritusbeleuchtung. Die Fortschritte in der Herstellung von dauerhaften und billigen [1]) Glühstrümpfen veranlasste zu Versuchen, Spiritus zur Beleuchtung zu verwenden [2]). Die Lampe von Schuchardt hat keinen Docht. Wie Fig. 131 andeutet, fliesst der durch Verschraubung *a* in den ringförmigen Behälter *A* gefüllte Spiritus durch zwei Rohre in den Behälter *B* und steigt von hier in dem mittleren Rohre auf. Soll die Lampe entzündet werden, so lässt man durch Hahn *b* eine kleine, bestimmte Menge Spiritus in die Schale *e* fliessen und entzündet diesen. Dadurch wird die darüber befindliche Wärmflamme entzündet, welche den Spiritus im Mittelrohr verdampft. Der aufsteigende Dampf tritt bei *n* in einen kleinen Bunsenbrenner, über welchem der Glühstrumpf *C* aufgehängt ist. Nach Versuchen des Verf. (J. 1896, 67) gibt die Lampe ein angenehmes schönes Licht bei Verwendung von 93proc. Spiritus; besser noch ist 95proc. Spiritus, während Spiritus unter 90 Proc. nicht mehr brauchbar ist. Von 93proc. Spiritus brauchte die Lampe im Durchschnitt stündlich 97 cc und gab mit neuem Glühstrumpf 42 Kerzen, nach etwa 60 Stunden nur noch 36 Kerzen. — Die Lampe von Siemens ist mit Docht versehen.

Fig. 131.

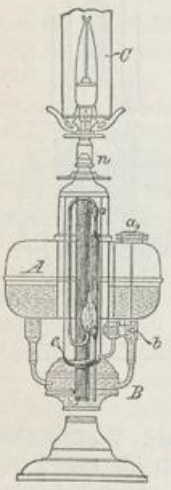
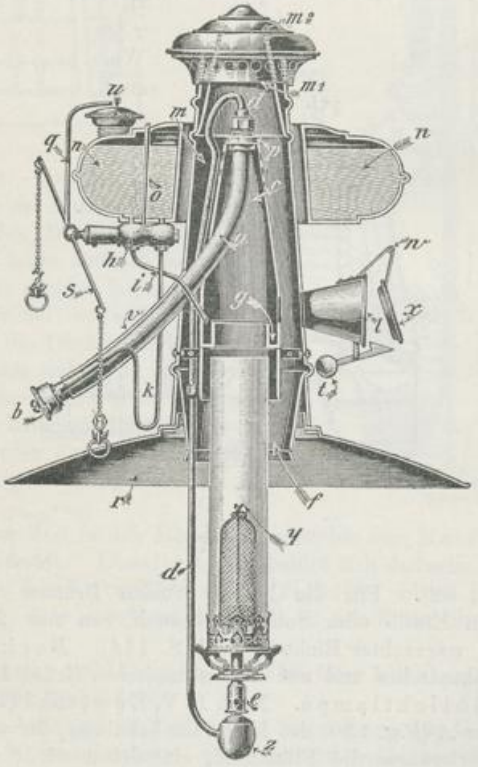


Fig. 132.



In der grossen Lampe von Schuchardt (Fig. 132) kann selbst 86proc. Spiritus gebrannt werden. Die Füllung der Lampe geschieht bei geschlossenem Hahn *h* durch *u* in das Bassin *n*. Zum Anzünden öffnet man den Doppelhahn *h* durch Herunterziehen des Ringes *o*. Hierdurch wird die Verbindung des Bassins durch das Verbindungsrohr *k* mit dem Vergaser *a*, ferner die Füllung des ringförmigen, mit Asbest ausgefüllten

1) 1 k Thoriumnitrat kostete 1895 noch 1800 bis 1900 Mk., 1899 nur 35 bis 39 Mk.
2) J. 1896, 67; 1897, 129; 1898, 94.

Vorwärmers *g* durch das Ablaufrohr *i* mit einer bestimmten, zur Einleitung der Vergasung nöthigen Menge Spiritus bewirkt. Dann öffnet man die Verschlussklappe *x* des Zündtrichters *l* und entzündet durch Einführen einer brennenden Lunte in den Trichter den im Vorwärmer befindlichen Spiritus. Der in dem Vergaser enthaltene Spiritus wird dadurch zum Sieden erhitzt, und der Spiritusdampf tritt nun durch das Rohr *d* und die Kugel *z* in den Brenner und entzündet sich oberhalb des Cylinders an dem im Vorwärmer noch brennenden Spiritus. Nachdem so die Lampe angezündet ist, wird die weitere Verdampfung des Spiritus durch die Hitze der Leuchtflamme bewirkt. Der Sicherheitshebel *q* soll vermöge seiner Stellung die Füllung des Bassins mit Spiritus nur bei geschlossenem Hahn ermöglichen. Im Vergasungsrohr *a* befindet sich ein mit Asbest gefülltes Rohr aus Drahtgaze. Durch diese Vorrichtung wird ein heftiges Aufwallen des an dem Vergaser siedenden Spiritus verhindert und eine gleichmässige Dampfentwickelung bewirkt. Der Vergaser hat an dem einen Ende die Verschraubung *b*, die zum Zweck einer etwa nöthig werdenden Reinigung oder Erneuerung der Asbestfüllung entfernt werden kann. Die obere Verschraubung *p* verbindet den Vergaser *a* mit dem Brennerrohr *d*. Die Kugel *z* enthält ebenfalls eine in Drahtgaze eingehüllte Asbestfüllung, welche die beim Beginn der Vergasung sich zu Flüssigkeit condensirenden Dämpfe aufnimmt. In Folge der bald eintretenden Erwärmung der Kugel werden diese flüssig gewordenen Antheile wieder allmählich verdampft. Das Auslöschen der Lampe wird durch Herunterziehen des Ringes *z* bewirkt. Hierdurch wird der Spirituszufluss zum Vergaser abgesperrt. Die Lampe brennt dann noch kurze Zeit weiter, bis der im Vergasungsrohr noch enthaltene Spiritus verdampft ist. — Versuche ergaben im Mittel 71,3 Hefnerl. für 138,2 cc Spiritus, somit 196 cc für 100 Kerzenstunden.

Lucin von Guttmann und Herzfeld ist eine Lösung von Naphtalin u. dgl. in Spiritus, welche ohne Glühstrumpf verbrannt wird (vgl. J. 1899).

Gasbeleuchtung.

Den Antheil der Bestandtheile des Leuchtgases an der Leuchtkraft der Flamme prüften Thorp und Frankland (J. 1888, 95). 1 Kubikfuss (28,3 *l*) Benzoldampf mit Wasserdampf verdünnt gab in einem Fall 69,71 Kerzen, mit Kohlenoxyd in gleichem Maass vermischt dagegen 73,38 Kerzen, und mit Grubengas 92,4 Kerzen, in einem anderen Versuch 93,94 Kerzen. Mit letzterem wurden also bei derselben Menge Benzol etwa 30 Proc. mehr Leuchtkraft erlangt, als beim Verdünnen mit Wasserstoff. Es ist ausser Zweifel, dass die viel höhere Temperatur der Grubengasflamme die höhere Lichtwirkung hervorruft gegenüber der Wasserstoffflamme; die glühenden Theilchen werden bei ersterem auf eine höhere Temperatur gebracht und dadurch grössere Leuchtkraft erzielt[1]).

Nach Deville (J. 1889, 36) erzeugten 3,939 g aromatische Kohlenwasserstoffe mit 77 Proc. Benzol im Gas 0,622 Carcel oder 0,157 Carcel für 1 g aromatischer Kohlenwasserstoffe. In Procenten der gesammten Leuchtkraft ausgedrückt werden geliefert:

von den schweren Kohlenwasserstoffen	34,9	
„ „ aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 92 Proc. Benzol	49,2	65,1
„ „ „ „ „ 52 „ „	15,9	

Fernere Untersuchungen haben gezeigt, dass die 3 bis 4 Proc. Aethylen, welche im mittleren Gas enthalten sind, nur wenig zur Leuchtkraft beitragen. 1 Proc. erhöht die Leuchtkraft um 3,25 Proc., sonach die obigen 3 bis 4 Proc. um 10 bis 13 Proc. Es würden für Acetylen und Propylen 22 bis 25 Proc. der Leuchtkraft übrig bleiben.

---

1) Nach J. Sheard bewirkt je 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgas eine Abnahme der Leuchtkraft um 2,3 Proc. beim Argandbrenner, 5,6 Proc. beim Flachbrenner und 9,9 Proc. beim Bray'schen Brenner. (J. 1888, 88.)

Die Brenner für Leuchtgas werden aus Metall, besser aber aus Porzellan oder Speckstein hergestellt, da sich bei diesen die Gasausströmungsöffnungen nicht durch Oxydation verstopfen.

Man unterscheidet besonders: 1) Der Einloch- oder Strahlenbrenner besteht aus einem kurzen, hohlen Cylinder, welcher oben durch eine mit einem feinen Loche versehene Deckplatte verschlossen ist. 2) Der Schnitt- oder Schlitzbrenner enthält im knopfförmigen Ende einen mit der Säge gemachten Einschnitt. Die Flamme ist flach, mehr breit als hoch, und findet besonders bei der Strassenbeleuchtung Anwendung. Der Form der Flamme wegen nennt man diesen Brenner auch Fledermausbrenner. Wenn zwei Schnittbrenner so gegeneinander geneigt sind, dass die beiden Flammen sich durchdringen und eine einzige Flamme bilden, so hat man den Zwillingsbrenner, welcher mehr Licht gibt, als die beiden einzelnen Brenner, aus denen er besteht, für sich zu entwickeln vermögen. 3) Der Zweilochbrenner (Manchesterbrenner, Fischschwanzbrenner) hat statt des Schlitzes des Schnittbrenners zwei Oeffnungen, welche unter einem Winkel gegen einander geneigt sind, so dass die beiden aus ihnen austretenden Gasströme sich gegenseitig abflachen und zu einer Flamme vereinigen, welche mit ihrer Fläche rechtwinkelig zu der Ebene der beiden Oeffnungen liegt. 4) Bei dem Argand'schen Brenner besteht die Flamme aus einer kreisrunden Reihe kleiner Strahlen, deren jeder aus einer besonderen Oeffnung hervortritt. Der Brenner ist ein hohler Kranz, welcher auf der oberen Seite mit feinen Oeffnungen versehen ist (vgl. J. 1882, 1120). 5) Der Dumas-Brenner gleicht dem Argand-Brenner, nur ist die Flamme durch einen Gasstrom gebildet, welcher aus einer kreisrunden Schnittöffnung hervortritt. 6) Beim Sonnenbrenner hat man eine Anzahl von Zweiloch- oder Schnittbrennern, die so gestellt sind, dass deren Flammen in einander fliessen; sie sind mit einem Reflector und Ventilationsabzug versehen und eignen sich zur Beleuchtung von Kirchen, Theatern, grösseren Sälen u. dgl.

Eine wesentliche Verbesserung sind die mit Vorwärmung von Gas und Luft versehenen sogen. Regenerativgasbrenner[1]). Der Brenner von Fr. Siemens besteht, wie Fig. 133 bis 135 (S. 141) zeigen, aus mehreren in einander gesteckten senkrechten Behältern. Die Luft, welche unten durch die Schlitze bei *a* einströmt, nimmt die mit Pfeilen bezeichneten Wege durch die äusseren Luftgeneratorenkammern *d*, um ausserhalb des Porzellancylinders *z* mit dem aus den im Regenerator kreisförmig gestellten Röhren *r* entweichenden Gase zu verbrennen. Die gebildeten Verbrennungsproducte entweichen zum Theil abwärts durch den hohlen Porzellancylinder *z* und den inneren Regenerator *s* durch den Stutzen *q* in das Essenrohr, welches seitlich des Hauptkörpers aufwärts in die oberhalb des Porzellancylinders *z* aufgestellte Esse führt; ein anderer Theil der Verbrennungsproducte entweicht direct aufwärts in in die Esse. Indem die letztere direct durch einen Theil der Verbrennungsproducte erwärmt wird, dient der durch den Regenerator *s* abwärts gezogene Theil derselben zur Vorwärmung der Luft und des Gases. Es ist noch zu bemerken, dass die vorgewärmte Luft vermittels sogen. Luftzertheilungskämme, welche an den Mündungen der Gasröhrchen und etwas darüber angebracht sind, zertheilt und geleitet wird. Es ist ersichtlich, dass die zur Vorwärmung in die äusseren Regeneratorkammern aufwärts geführte Luft und das aus dem Röhrchen *r* entweichende Gas den entgegengesetzten Weg nimmt, wie die im mittleren Regenerator abwärts geführte Flamme, also bei hinreichender Heiz- bez. Kühlfläche, ein

1) J. 1881, 1031; 1882, 1129; 1883, 1073; 1885, 1282; 1886, 1141; 1887, 138; 1888, 110; 1889, 84; 1890, 162.

vollständiger Austausch der Wärme zwischen Luft-, Gas und Flammenproducte stattfindet.

Wo es darauf ankommt, das Licht nach unten zu werfen, sind die umgekehrten Brenner mit Vorwärmung, die sog. invertirten Regenerativbrenner empfehlenswerth. Bei dem Brenner von Siemens führt das Gaszuleitungsrohr *G* (Fig. 136) in den wagrechten Gasring *R*. Dieser trägt nach unten zu eine Anzahl kreisförmig eingeschraubter oder eingetriebener Brennröhrchen *r*, welche sich nach unten, wie die Zeichnung Fig. 137 darstellt, zu einem kleineren Kreis zusammenziehen. An der untersten und engsten Stelle des durch die Brennrohre *r* gebildeten Kreises befinden

Fig. 133.

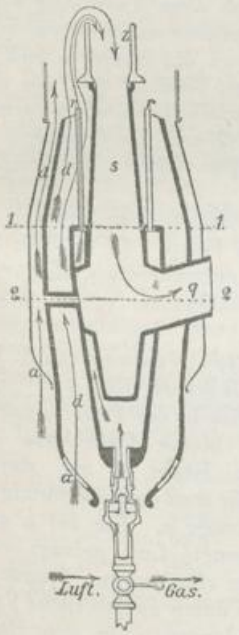
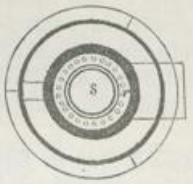


Fig. 134.



Schnitt 1—1

Fig. 135.

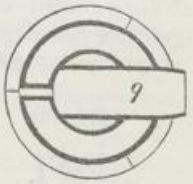


Fig. 136.

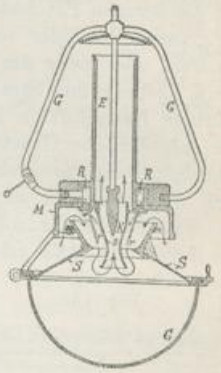


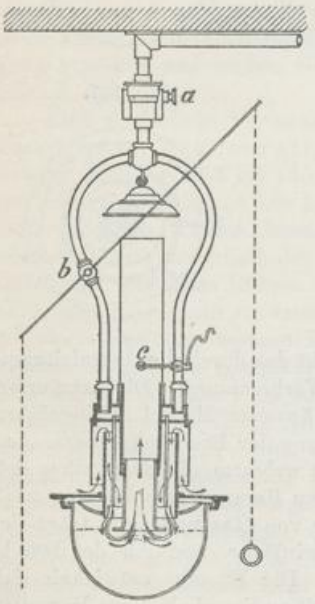
Fig. 137.

sich die Mündungen derselben. An dieser Stelle entweicht das durch die Gaszuleitungsrohre in den Gasring geführte Gas nach unten behufs Verbrennung. Die dazu erforderliche Brennluft wird von unten (siehe Pfeile) in den äusseren Mantel *M* eingeführt, steigt zuerst nach oben über den sich analog der Stellung der Brennrohre nach oben erweiternden Mantel *m*, um von oben in den Raum, in welchem die Brennrohre sich befinden, dieselben umgebend, einzutreten und mit dem Brenngas als Flamme nach unten zu entweichen. Zur besseren Zusammenführung von Gas und Luft trägt der innere Mantel *m* am unteren Ende nach innen zu eine Leitfläche, wodurch der Durchgangs-Querschnitt an dieser Stelle sehr verengt wird. Die Flamme entwickelt sich nach abwärts, wird aber durch den unten zu ausgeschweiften Essenhals *s* aus Porzellan oder anderen feuerfesten Stoffen oder auch Mineral oder Metall, wieder aus einander getrieben, den unteren Rand des Essenhalses umgebend nach innen abgelenkt, um durch den eigenthümlich geformten Essenhals aufwärts durch den Gasring nach der Esse *E* zu entweichen. — Der hier aus Porzellan dargestellte Essenhals *s* besitzt eine

starke Einschnürung in der Höhe der am Mantel *m* angebrachten Leitfläche, so dass die Schnürung der Flamme ausserhalb und innerhalb des Essenhalses sich auf einer Horizontalebene befindet. Die untere Erweiterung des Essenhalses ist trompetenförmig gestaltet, während derselbe sich nach oben kegelförmig erweitert. Am oberen weiteren Ende trägt der Essenhals eine Bajonettverschlussvorrichtung, die es ermöglicht, den Essenhals von unten in den Brennring oder in die Esse einzusetzen, wenn Ersatz nöthig wird. Im oberen erweiterten Theile des Essenhalses ist ein conisch geformter massiver oder hohler hellfarbiger Körper *K* aus feuerfestem Material derart angebracht, dass die Verbrennungsproducte nach aufwärts steigend diesen Körper umgeben und ihn berühren behufs Abgabe ihrer mitgeführten Wärme. Dieser feuerfeste Körper *K* wird dadurch sehr heiss und dient dem Zwecke, die so erhaltene Wärme durch Strahlung auf die inneren Flächen des Essenhalses zu übertragen. Durch diese Anordnung wird ein grosser Theil der sonst verloren gehenden Wärme der Verbrennungsproducte ausgenutzt, und zwar um den Essenhals *s*, die Brennrohre *r* und die Mäntel *m* und *M* durch Leitung und Strahlung zu erwärmen; mit deren heissen Flächen wird die zugeführte Brennluft in innige Berührung gebracht, also ebenfalls hoch vorgewärmt. Der erforderliche Gasverschluss wird durch die Glashalbkugel *G* und den Glaskegel *S* gebildet; letzterer gestattet auch, dass ein Theil des erzeugten Lichtes unmittelbar nach oben geworfen wird.

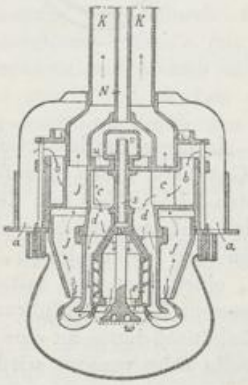
Die Firma Friedr. Siemens & Co. in Berlin SW. liefert diese Brenner in der durch Fig. 138 (theilweiser Durchschnitt) verdeutlichten Form. Bei *a* befindet sich die Stellschraube des Gasdruckreglers, bei *b* ist der Gashahn, bei *c* die Zündflamme (vgl. J. 1887, 58 u. 140).

Fig. 138.



Beim Regenerativgasbrenner von J. M. Foster wird das durch Rohr *N* (Fig. 139) zugeführte Leuchtgas namentlich in der Erweiterung *u* vorgewärmt, geht durch kleine Oeffnungen in den Raum *v* und durch Rohr *s* zu dem ringförmigen Brenner *e*. Die bei *a* angesaugte Luft gelangt von dem ringförmigen Raume *b* aus durch zwei seitliche Verbindungen *c* in den ringförmigen Raum *d*, um unten in den Pfeilrichtungen zu beiden Seiten des Brenners auszutreten, wobei der innere Luftstrom durch Ansatz *w* möglichst nahe auf die Flamme geführt wird. Die heissen Verbrennungsgase entweichen durch den ringförmigen Raum *J* und Abzug *K*.

Fig. 139.



Bei dem Brenner von Wenham geht das Leuchtgas durch das unten verzweigte Rohr *g* (Fig. 140 S. 143) zum Brenner *e*. Die Luft strömt von *a* durch Rohre *n* und Raum *C* zum Brenner, während die Verbrennungsgase im Zwischenraume *z* aufsteigen und dabei Gas und Luft vorwärmen.

Gasglühlicht. Auer v. Welsbach entleuchtete das Leuchtgas, d. h. er verbrannte es in einem Bunsen'schen Brenner und erhitzte darin einen cylindrischen Erdenmantel zum Glühen. Fig. 141 zeigt einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner *a*, über welchem ein Mantel *s* aus Wolle oder Baumwolle mittels Platindraht an einem stellbaren Träger *b* hängt. Das Gewebe ist getränkt mit einer Lösung von salpetersaurem Lanthan und Zirkon, oder Yttrium oder Erbium und Zirkon, welch letzteres auch durch Magnesia ersetzt werden kann. Durch die Flamme wird das Gewebe verbrannt und es bleibt ein cylindrischer Glühkörper der betreffenden Oxyde zurück, welcher ein ruhiges Licht ausstrahlt. — Die Lichtmenge nahm aber bald ab, zudem war der Mantel sehr zerbrechlich (vgl. J. 1887, 134). Pintsch verbesserte den Brenner; die Lampe verlangte aber vor wie nach sehr vorsichtige Behandlung (vgl. J. 1888, 112 u. 116).

Fig. 140.

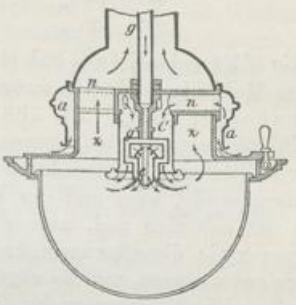


Fig. 141.

Inzwischen sind diese Glühkörper ganz erheblich verbessert, so dass dadurch die Regenerativbrenner überholt sind. Nach neueren Untersuchungen (J. 1898, 426) bestehen die Glühstrümpfe jetzt wesentlich aus Thoroxyd. Auf die Glühkörper, welche auf 99 Th. Thorerde 1 Th. Ceroxyd enthalten, sind hinsichtlich des Lichtemissionsvermögens Neodymoxyd, Zirkonerde, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen bis zu rund 1 Proc. ohne Einfluss. Von Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde beeinträchtigen selbst 2 Proc. die photometrische Wirkung nicht. Erheblichere Mengen dieser Stoffe sind schädlich. Reine Gemische von Thorerde mit Ceroxyd erfordern für 1 Kerzenstunde folgende Gasmengen:

Thorerde Proc.	Ceroxyd Proc.	Gasverbrauch nach Brennstunden 100	400	800
99,9	0,1	12	15	15 *l* Gas
99,5	0,5	3,3	4,3	5,2
99	1	2,6	3,0	3,6

Fernere Versuche ergaben:

Glühkörper Thorerde Proc.	Ceroxyd Proc.	Stündl. Gasverbrauch für 1 Hefnerlicht
99	1	1,7 *l*
98	2	2,2
97	3	2,4
96	4	4,2
90	10	13
80	20	27 bis 34
70	30	31 „ 85
50	50	87 „ 110

Die Helligkeit eines Glühlichtbrenners nach verschiedenen Richtungen bestimmte H. Krüss (J. 1898, 99):

	Gasglühlichtbrenner	Derselbe mit Holophanglocke
80° nach unten	0,7	16,5
70° „ „	5,9	25,4
50° „ „	23,4	24,1

	Gasglühlicht-brenner	Derselbe mit Holophanglocke
30° nach unten	44,0	45,7
10° „ „	52,2	60,5
0° horizontal	60,5	63,2
10° nach oben	60,5	61,9
30° „ „	53,6	18,2
50° „ „	45,7	23,4

Ueber die Theorie des Glühlichtes gehen die Ansichten noch auseinander. Einige nehmen Molecular- bez. Contactwirkungen an (J. 1897, 132). Dagegen zeigt nach Le Chatelier (C. r. 126, 1861) der Vergleich der Strahlung, welche von einem mit Glühkörpermasse überzogenen Thermoelement einerseits von der Oberfläche, andererseits von Stellen, an denen durch Lücken in der Auermasse das Platin blossgelegt war, ausgesendet wird und der Vergleich mit der Strahlung anderer erhitzter Körper, dass das selective und, namentlich im Roth, sehr kleine Emissionsvermögen der Glühkörperoxyde dieselbe zwingt, in der Flamme eine höhere Temperatur als andere Körper anzunehmen, um die zugeführte Wärmeenergie in Gestalt von Strahlung zu zerstreuen [1]). Die Temperatur der Glühstrümpfe im Brenner wird zu rund 1650° angenommen, wo die auf ein Thermoelement aufgetragene Masse die gleiche Strahlung zeigt. Die gesammte von den Glühstrümpfen ausgestrahlte Energie ist erheblich geringer als die eines absolut schwarzen Körpers, trotzdem letzterer viel weniger an sichtbaren Lichtstrahlen entsendet. — Diese Theorie wird durch das Nernst'sche Licht (S. 150) bestätigt.

Stephani (J. 1894) verglich die Spectra des Auerlichtes und des Bogenlichtes. Die Farben sind an Ausdehnung und Intensität gleichmässig vertreten, so dass ihre Mischung das weisse Licht des Bogenlichtes erzeugt. Beim Auerlichte dagegen überwiegt bedeutend an Intensität, ja sogar an Ausdehnung der grüne Theil des Spectrums, sehr spärlich ist das Gelb vertreten; das Roth hat dabei keine grössere Ausdehnung als beim Bogenlichte. Das Uebergewicht des grünen Theiles mit dem Mangel der dazu gehörenden Complementärfarben ist die Ursache der grünen Lichtfarbe beim Auerlichte.

roth	orange	gelb	grün	blau	violett	Auerbrenner
roth	orange	gelb	grün	blau	violett	Bogenlampe

Bewährt hat sich das Glühlicht von Fahnehjelm. Ein Fischschwanzbrenner wird mit Wassergas (S. 50) gespeist und durch die Flamme Stäbchen aus Magnesia,

1) Nach Tyndall (Wärme, eine Art der Bew. 1875 S. 535) enthält die Strahlung einer hellen Gasflamme höchstens 4 Proc. Lichtstrahlen. Ein gewöhnlicher Argandbrenner enthält nun wiederum nach Messungen von Helmholtz etwa 12 Proc. Wärmestrahlen im Vergleich zu seiner Verbrennungswärme. Aus beiden folgt, dass weniger als 0,5 Proc. der Verbrennungswärme von einer Argandflamme in Licht verwandelt wird. Dagegen ergab sich, dass eine Glühlampe 75 Proc. ihrer elektrischen Energie als Strahlung überhaupt, und 5,5 Proc. als Licht ausgibt. Wenn es also möglich sein sollte, den zehnten Theil des absoluten Wärmeeffects des Leuchtgases mittels Gasmotors und Dynamomaschine in Glühlampenenergie zu verwandeln, so würde diese indirecte Verwendung des Leuchtgases mehr Licht liefern als die directe Verbrennung im Argandbrenner (vgl. J. 1883, 1243; 1889, 227; 1890, 197).

Die Sonnenstrahlen, welche durch eine Oeffnung von 0,9 mm Durchmesser gingen, entsprachen nach W. Thomson 126 Kerzen, entsprechend fast 20000 auf 1 qc. Mondlicht gleicht der Beleuchtung von einer Normalkerze in 2,3 m Entfernung.

Kalk, Zirkonerde, Kaolin, Kieselsäure o. dgl. zum Glühen gebracht. Diese Glühkörper werden jetzt wohl allgemein durch Glühstrümpfe ersetzt.

Stracha (J. 1894, 116) fand, dass bei der Beleuchtung mit Wassergas das beigemengte Eisenkohlenoxyd die Leuchtkraft der Glühkörper stark beeinträchtigt. Nach Abscheidung desselben durch Waschen mit Schwefelsäure gaben 200 *l* Wassergas mit Magnesiumkamm 35 bis 50 Kerzen. Während ferner bei Glühstrümpfen mit Eisenkohlenoxyd haltendem Wassergas die Leuchtkraft in 200 Stunden von 120 auf 40 Kerzen fiel, gaben sie nach der Entfernung der gasförmigen Eisenverbindung bei 360 *l* Verbrauch durchschnittlich 140 Kerzen bis 437 Stunden constant. Diese Beleuchtung ist beachtenswerth.

Tessié du Motay stellte Wasserstoff durch Erhitzen von Kalkhydrat mit Kohle her

$$C + 2Ca(OH_2) = 2CaCO_3 + 2H_2;$$

Sauerstoff (z. B. auf dem Westbahnhofe in Wien), indem er zunächst Braunstein mit Aetzkali (oder Aetznatron) gemengt bis auf etwa 450° an der Luft erhitzte, wodurch sich Kaliummanganat bildet:

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + H_2O$$

und dann über das Gemenge überhitzte Wasserdämpfe leitete, wo die umgekehrte Reaction stattfindet:

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O = 4KOH + Mn_2O_2 + 3O.$$

Das Gemenge von Aetzkali und Manganoxyd in einem Luftstrom geglüht, verwandelt sich wiederum in Kaliummanganat u. s. f.

Die damit erzeugte Knallgasflamme wurde (z. B. auf der Ausstellung in Paris 1867) auf kleine Cylinder von Magnesia oder Zirkon geleitet. Das Verfahren ist überall wieder aufgegeben.

Lässt man eine Flamme von Knallgas ($H_2 + O$) gegen einen Cylinder aus Aetzkalk brennen, so verbreitet der Kalk dadurch, dass er darin die höchste Weissglut mit blauweissem Lichte annimmt, ein Licht, das Kalklicht, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag. Man benutzte es, namentlich in den grösseren Städten der Union, zur Erzielung intensiver Lichtwirkung für Leuchtthürme, Signale, Bauten, bei öffentlichen Darstellungen von Nebelbildern, von mikroskopischen Objecten, Chromatropen, für die Benutzung der Laterna magica u. s. w. Im Secessionskriege der Vereinigten Staaten spielte es in der Unionsarmee bei der Belagerung einiger Forts eine grosse Rolle. Man nennt dieses Licht Siderallicht, Kalklicht, Hydro-Oxygen-Licht oder Drummond's Licht. Es ist durch das elektrische Bogenlicht verdrängt.

Im Anschluss hieran möge die Beleuchtung mit Magnesium erwähnt werden; dieselbe ist aber recht theuer, indem 100 Kerzenstunden 60 bis 80 Pfg. kosten (J. 1887, 61; 1890, 170).

Acetylenbeleuchtung[1]). Seit Niederschrift von S. 98 sind eine ganze Anzahl neuer Acetylenentwickler beschrieben (J. 1898, 59). Tropfapparate und Tauchapparate sollten nur in kleinem Maassstabe angewendet werden, um Erhitzung zu verhüten, welche sehr heftige Explosionen bewirken kann; für grössere Anlagen sind die Einwurfapparate am besten. Wichtig ist die Reinigung des Acetylens. Acetylen aus 3 guten Handelssorten hatte nach Wolff (J. 1898, 73) folgende Zusammensetzung:

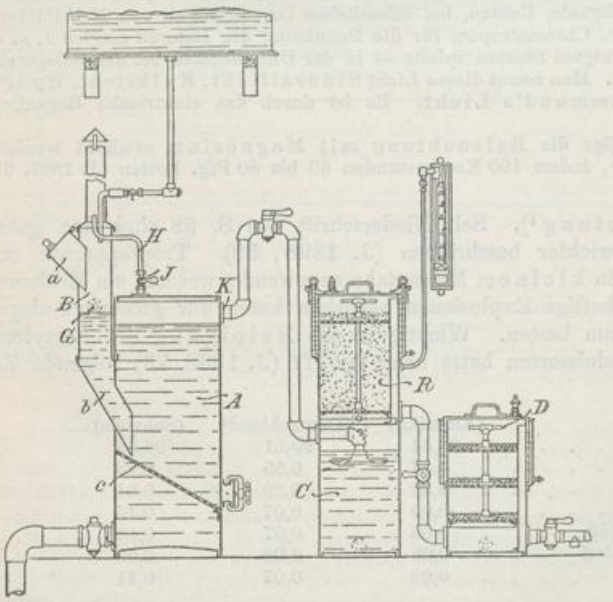
	(Amerika)	(Deutschland)	(Schweiz)
Acetylen	98,41	99,01	98,63
Sauerstoff	0,87	0,55	0,63
Stickstoff	0,42	0,20	0,34
Wasserstoff	0,09	0,07	0,16
Schwefelwasserstoff	0,08	0,07	0,10
Phosphorwasserstoff	0,05	0,03	0,03
Ammoniak	0,08	0,07	0,11

1) Vgl. F. Liebetanz: Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylenbeleuchtung, 2. Aufl. (Leipzig 1899). Pellissier-Ludwig: Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation (Berlin 1898).

Ausser diesen Stoffen finden sich mitunter noch Siliciumwasserstoff, Arsenwasserstoff und organische Schwefelverbindungen vor. Von diesen Bestandtheilen ist die Gegenwart von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in so kleinen Mengen unbedenklich und kann vernachlässigt werden. Dagegen können Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff schon in den obigen Mengen zu erheblichen Störungen Veranlassung geben und ist deren Beseitigung daher unumgänglich nothwendig. — Ein Gehalt an Ammoniak kann zur Bildung des explosiven Acetylenkupfers führen. Am gefährlichsten ist die Anwesenheit von Phosphorwasserstoff. Erstens greift derselbe die Leitungen, Hähne, Ventile und Brenner, überhaupt alle aus Metall, besonders aus Kupfer oder Kupferlegirungen bestehenden Theile so stark an, dass schon nach kurzer Zeit eine Abnutzung derselben eintritt. Besonders die beweglichen Theile in den Hähnen, Gasdruckreglern u. s. w. leiden darunter so stark, dass sie durch Verstopfung und Verschmierung vollkommen betriebsunfähig werden. Fernere Folgen der Verunreinigungen sind die Bildung von schädlichen Verbrennungsproducten und die Verminderung der Leuchtkraft; besonders erfüllt die Phosphorsäure, welche durch die Verbrennung entsteht, die Luft mit einem grauen Dunst, der die Athmungsorgane belästigt. Die grösste Gefahr liegt aber in der Selbstentzündlichkeit, die der Phosphorwasserstoff und in noch höherem Maasse der Siliciumwasserstoff besitzt. Bei Gegenwart von Luft können dadurch die gefährlichsten Explosionen des Acetylens hervorgerufen werden.

Zur Reinigung empfahl Frank (J. 1898 u. 1899) saure Metallsalzlösungen, Lunge (J. 1897, 123) Chlorkalk, Wolff (J. 1898, 75) entfernt vorher das Ammoniak. Fig. 142 zeigt im Querschnitt eine Acetylenanlage mit Reinigungsvorrichtung nach diesem System, wie es in den grösseren Anlagen der Allgemeinen Carbid- und Acetylengesellschaft Berlin ausgeführt ist. Dieselben bestehen aus dem Entwickler, den Reinigungsapparaten und der Gasometerglocke. Der Entwickler A ist nach dem System Pictet construirt. Das Carbid wird mit der Hand in den Fülltrichter a eingeworfen und gleitet auf der schiefen Ebene b auf den schrägen Rost c. Die Gasentwickelung, die hier stattfindet, steigt senkrecht nach oben und wird durch den Wasserabschluss verhindert, aus dem Einfüllrohr herauszutreten. An dem Einfüllrohr B ist der Ueberlaufhahn G und auf dem Deckel des Entwicklers das Ueberlaufrohr H mit dem Hahn S angebracht, welches in den Einfüllkanal führt. Der Ausgang K führt in die Reini-

Fig. 142.



gungsapparate, während ein zweiter Ausgang direct in den Gasometer führt, beide sind durch Hähne verschliessbar. Soll der Entwickler gereinigt werden, so werden beide Hähne geschlossen und Hahn *I* geöffnet. Darauf wird so lange Wasser eingeleitet, bis dasselbe den Rand des Einfüllschachtes erreicht, dadurch wird alles Gas aus dem Entwickler verdrängt und durch den Schornstein abgeleitet. Wenn jetzt das Kalkwasser abgelassen wird und die Luft eindringt, so ist keine Spur Gas mehr in dem Entwickler vorhanden. — Soll der Apparat nach der Reinigung frisch gefüllt werden, so wird zunächst wieder so viel Wasser zugelassen, bis dasselbe am Einfalltrichter überläuft, so dass der Entwickler vollkommen mit Wasser gefüllt und die Luft ganz verdrängt ist. Dann wird Hahn *I* geschlossen und der Hahn der directen Verbindung mit dem Gasometer geöffnet. Das Gas aus dem Gasometer tritt in den Entwickler und drückt so viel Wasser aus dem Ueberlaufrohr heraus, bis der Gasdruck dem Druck der Wassersäule gleich kommt. Es ist dadurch der Raum über dem Wasserniveau mit reinem Gas gefüllt. — Wird jetzt Carbid eingeworfen, so wird zunächst noch etwas Wasser durch das Ueberlaufrohr abfliessen, bis der Wasserstand betriebsfähig normal ist, dann wird der Ueberlaufhahn geschlossen. Es entwickelt sich so von Anfang an reines luftfreies Acetylen, und es kann in dem Entwickler stets nur entweder Luft oder Acetylen, niemals aber ein explosives Gemisch enthalten sein. — Aus dem Entwickler wird das Acetylen in den Wäscher *C* geleitet, in welchem es eine Lösung von Chlorcalcium durchstreicht, die es von dem Ammoniak und zum Theil vom Schwefelwasserstoff befreit. Die Reinigung von Phosphorwasserstoff, welcher dadurch nur wenig angegriffen wird, geschieht in dem Reiniger *R*. In demselben ist Chlorkalk allein oder in Mischung mit anderen Stoffen so angeordnet, dass eine möglichst innige Berührung des Gases mit dem Reinigungsmittel stattfindet. Für kleine Anlagen genügt ein Reiniger, während für grössere Einrichtungen mehrere hintereinander anzubringen sind. Das Gas wird darauf in dem Trockner *D* getrocknet und von mitgerissenen Chlordämpfen befreit und durch Gasometer, Stationsgasmesser und Stationsdruckregulator geleitet [1]). (Vgl. J. 1898, 82.)

Bei Verwendung des Acetylens zur Beleuchtung [2]) ist zu beachten, dass in der Hitze der Verbrennung eine Polymerisation des Acetylens in der Flamme sowohl, als auch innerhalb des Brenners eintritt, sobald die Temperatur desselben hoch genug gestiegen ist. Die flüssigen und festen Polymerisationsproducte setzen sich von aussen vor der Brenneröffnung sowohl als in derselben fest und verstopfen dieselben um so leichter, je enger die Oeffnungen sind. Aus diesem Grunde sind die Schnittbrenner für Acetylen nicht zu gebrauchen, da die engen Schnitte zu leicht verstopft werden. — Etwas besser haben sich Zweilochbrenner bewährt. Besonders die Braybrenner, welche für Acetylen mit besonders feinen Bohrungen angefertigt wurden, werden auch heute noch gebraucht. Das Princip der Zweilochbrenner besteht darin, dass zwei aus schrägen gegen einander geneigten Bohrungen kommende runde oder ovale Gasströme auf einander stossen und sich durch den Anprall zu einer flachen Gasschicht von zierlicher Fächerform ausbreiten. Bei den Braybrennern sind die Bohrungen in einem Brennerkopf aus einer porzellanartigen Masse angebracht, welcher in einer Messingfassung gefasst ist. Diese Brenner geben eine schöne Flamme und haben eine sehr gute photometrische Nutzwirkung, sie verstopfen sich aber auch schon nach so kurzer Zeit, dass ein häufiges Reinigen und Putzen nothwendig ist, um sie verwenden zu können. So lange das Acetylen aus engen Oeffnungen gebrannt wird, ist eben ein Verstopfen derselben unvermeidlich. Reines Acetylen kann aber aus weiten Oeffnungen

1) Sicherheitsvorschriften für Acetylenfabriken: J. 1898, 85.
2) In Deutschland werden z. Z. jährlich etwa 6000 t Carbid verbraucht.

nicht gebrannt werden; man war deshalb genöthigt, dasselbe mit anderen Gasen zu vermischen, um ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Am besten bewährte sich die Mischung mit Luft, welche nach Art des Bunsenbrenners im Brenner selbst erst erfolgt. — Folgende Brenner der Allgemeinen Carbid- und Acetylengesellschaft haben sich als gut erwiesen. Der erste Brenner (Fig. 143) vereinigt das Princip der Zweilochbrenner mit der Luftzuführung. Er besteht aus 2 Metallröhren, welche in einem Winkel von 90° gegen einander geneigt sind. Dieselben tragen zwei Speckstein-köpfchen, die den eigentlichen Brennerkopf bilden. Im unteren Theile derselben liegt eine feine Oeffnung, durch welche das Gas einströmt, und welche von 4 Luftlöchern umgeben ist. Das Acetylen tritt durch dieselbe ein, reisst durch die Luftlöcher die nöthige Luft mit sich und tritt dann aus der oberen weiten Oeffnung aus. Die beiden Gasströme treffen dann aufeinander, nachdem sie einen gewissen Weg in der Luft zurückgelegt haben, und bilden eine Schmetterlingsflamme, welche nicht auf dem Brenner, sondern über demselben in der Luft gebildet wird. Dadurch wird bewirkt, dass die Brenneröffnung verhältnissmässig kühl bleibt. Da dieselbe ausserdem weit ist, so kann dieselbe sich schwer verstopfen und kann leicht gereinigt werden. Der andere Brenner, ein Schnittbrenner (Fig. 144), besteht aus einem Metalltheil, der an

Fig. 143.

Fig. 144.

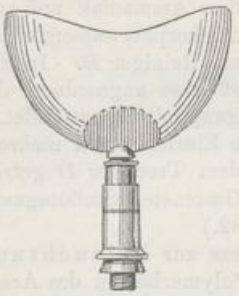
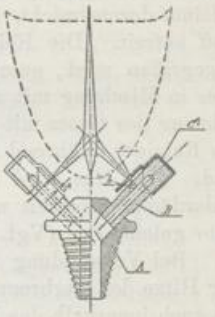


Fig. 145.



seinem unteren Ende die Gasdüse, welche von den Luftlöchern umgeben ist, enthält, während auf dem oberen Ende ein gewöhnlicher Hohlkopfschnittbrenner befestigt ist.

Der Brenner von Billwiller (D. R. P. Nr. 95192) besteht aus einem hohlen, das Brennergewinde tragenden Messingkörper *A* (Fig. 145), welcher in seinem Kopf sich gegenüberstehende und unter einem Winkel von 90° gegeneinander geneigte Bohrungen besitzt; in letzteren sind zwei Einsätze *B* aus Speckstein befestigt. Diese Einsätze sind ebenfalls durchbohrt und tragen die feinen Ausströmungsöffnungen *b*, deren Achsen sich in der Hauptachse des Brenners treffen. Ein eigenartig geformtes Stück *C* aus Nickelblech ist so auf den Specksteineinsatz aufgestülpt, dass ein Lappen desselben die Gasausströmungsöffnung in einem kleinen Abstand *a* überdeckt und auf drei Seiten der Luft freien Zutritt zu diesen Oeffnungen gestattet. Die Vorlage selbst besitzt eine etwas grössere Oeffnung *c* gegenüber der Gasausströmung. Das reine Acetylen tritt bei *b* mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus und strömt geschlossen durch die Oeffnung *c* der Vorlage gegen die Brennerachse. Beim Durchströmen des Zwischenraumes *a* reisst das Gas Luft mit sich, welche sich mit demselben innig vermengt und eine genügende Menge Sauerstoff hinzuführt, so dass das Gasluftgemisch vollkommen verbrennen kann. Der Vorgang spielt sich genau gleich ab, wie bei dem bekannten Bunsenbrenner. Die beiden Einlochflammen treffen sich nun in der Brennerachse und bilden eine zur Papierebene senkrecht stehende Flamme von der in der Figur ge-

strichelten Form. Der Brenner gab bei 50 mm Wassersäulen-Druck mit 22 *l* Acetylen 25 Kerzen. — Nach P. Wolff (J. 1898, 88) erforderten Einloch- bis Fünflochbrenner für 100 Kerzenstunden 86 bis 216 *l* Acetylen, Bray-Schmetterlingsbrenner 49 bis 64 *l*, Schnittbrenner 51 bis 87 *l*, nach Weber (J. 1898, 90) 70 bis 120 *l* Acetylen, nach Bullier (J. 1898, 91) verschiedene Brenner 60 bis 200 *l*.

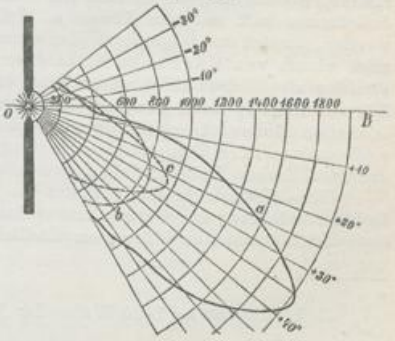
Für Eisenbahnbeleuchtung bewährt sich ein Gemisch von 3 Th. Oelgas und 1 Th. Acetylen (J. 1897, 108; 1898, 92).

Elektrische Beleuchtung.

Bei der Bogenlampe werden zwei Kohlenstifte, zwischen denen der Strom als Lichtbogen übergeht, selbstthätig nachgeschoben, so dass der Abstand der Kohlenspitzen gleich bleibt. Bei Gleichstromlichtern nimmt der positive Kohlenstab, welcher stets als der obere genommen wird, die Form einer abgestumpften Spitze an, selbst mit einer geringen Aushöhlung an Stelle der Spitze, während der untere negative Kohlenstab richtig spitz oder wenigstens mit einer stark convexen Kuppe abbrennt. An der unteren Spitze leuchtet nur eine kleine Stelle, während weitaus das meiste Licht von der Innenseite der nach unten gekehrten Aushöhlung der oberen Kohle ausgestrahlt wird und darum ausschliesslich nach abwärts fällt. Das anschaulichste Bild von dieser Erscheinung erhält man durch Einschliessung des Lichtes in eine Kugel aus Milchglas. Der obere Theil der Kugel ist dann verhältnissmässig dunkel, der untere sehr hell, mit Ausnahme des ganz unteren Theiles, wo sich wieder der Schatten des unteren Kohlenstabes bemerkbar macht. Die Grenzen zwischen den Helligkeitszonen liegen aber fast nie wagerecht, sondern mehr oder weniger schief und zwar besonders dann, wenn die Kohlenstäbe nicht ganz gerade sind und darum nicht ganz genau über einander stehen. (Vgl. J. 1889, 96.)

In Fig. 146 sind durch die ausgezogene Curve *a* die Lichtstärken graphisch aufgetragen von einem Lichte mit 9,4 Ampère Stromstärke, 45 Volt Spannungsdifferenz an den Kohlenstäben und bei 11 mm Dicke der oberen und 9 mm der unteren Kohle. Die Linie *OB* bezeichnet die Horizontale, *O* die Lichtquelle. Die Lichtstärken sind von *O* aus auf Linien, welche mit *OB* die gleiche Neigung haben, in welcher sie zur Horizontale gemessen sind, aufgetragen. Die eingetragenen Werthe sind Mittelwerthe aus vielfachen Messungen, wie man überhaupt bei elektrischen Lichtmessungen sich nie mit einmaligen Beobachtungen begnügen darf, ja sogar eine reiche Erfahrung machen muss, um nicht mitunter recht groben Täuschungen ausgesetzt zu sein. Man erkennt sofort aus dem Verlaufe dieser Curve, dass bei ihr das Maximum der Lichtwirkung unter einem Winkel von etwa 37° gegen die Horizontale auftritt. Dasselbe ist über 6mal grösser als die Ausstrahlung in der Horizontalen.

Fig. 146.



Wenn aber schon die Angabe der Lichtstärke von nackten Gleichstromlichtern schwierig ist, so wird bei thatsächlichem Gebrauche der Lichter die Frage noch mehr verwickelt durch die Einschliessung derselben in durchscheinende Glasgloben oder Laternen. Diese werden aber allgemein angewendet, weniger um das Blenden des Lichtes zu vermeiden, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern hauptsächlich weil ohne dieselben alle unteren Theile der Lampe, jede Laternenspeiche, ja sogar Ungleichmässigkeiten im durchsichtigen Glase, von dessen Verwendung zum Schutze der Lichter man doch nicht absehen dürfte, sehr hässliche scharfe Schlagschatten werfen. Bei Lichtern von gleichmässiger Ausstrahlung wird durch durchscheinende Globen oder Laternen das Licht gleichmässig um gewisse Procentsätze geschwächt, je nach der

verwendeten Glassorte. Diese betragen bei mattirtem und bei Alabasterglas etwa 15, bei Opalglas über 20 und bei Milchglas über 30 Proc., bei schlechten Sorten, welche man eben nicht verwenden darf, bis 60 Proc. und mehr. Es wird durch eine Kugel aus trübem Glase jeder direct von dem Lichtbogen nach einem fernen Punkte fallende Strahl viel mehr geschwächt, als wie seiner thatsächlichen Beleuchtung entspricht, weil eben jeder Punkt der Umgebung auch von den übrigen Theilen der Glocke erhellt wird, welche so zu sagen an ihrer ganzen Oberfläche selbstleuchtend wird. Daraus folgt, dass bei ungleicher Ausstrahlung in der Richtung der stärksten Strahlen eine weit grössere Schwächung der Beleuchtung durch trübe Glocken bewirkt wird, als in der Richtung der schwachen Strahlen, ja dass in letzterer sogar eine Verstärkung des Lichtes eintreten kann, weil die vorher dunkleren Stellen der Umgebung nunmehr von den hell beschienenen Stellen der Glaskugel mitbeleuchtet werden.

1 Kilowatt [1]) gibt etwa 1000 Kerzen Bogenlicht.

Bei den Glühlampen wird im luftleeren Raum ein Kohlenfaden durch Elektricität zum Glühen gebracht. Die Temperatur des Glühfadens beträgt im Mittel 1700°. Eine 16 Kerzenlampe (= 14 Kerzen) erfordert etwa 50 Watt, 1 Kilowatt liefert somit etwa 280 Kerzen.

Bei der Glühlampe von Nernst wird statt des Kohlefadens ein Röhrchen aus Magnesia u. dgl. Oxyden durch Elektricität zum Glühen gebracht (J. 1898, 102).

Er selbst sagte darüber in einem Vortrage am 9. Mai 1899, dass er durch rein theoretische Erwägungen zu dem Schlusse geführt wurde, dass mit Kohle oder anderen metallischen Leitern als Glühkörper elektrische Glühlampen von guter Nutzwirkung nicht herzustellen sind, dass sie aber mit Leitern zweiter Klasse (elektrolytischen Leitern) principiell möglich sein müssen. Es ist ja bekannt, dass jede Lichtquelle neben Lichtstrahlen auch Wärmestrahlen aussendet, welche letzteren jedoch zum eigentlichen Zweck der Lampe nicht nur nichts beitragen, sondern obendrein nutzlos Energie verzehren (beim gewöhnlichen Glühlichte etwa 97 Proc., beim Bogenlichte etwa 90 Proc. der hineingesandten Energie); je höher man die Temperatur der lichtspendenden Stoffe steigern kann, um so günstiger wird das Verhältniss von Licht zur Wärme, und der bessere Lichteffect einer Bogenlampe beruht lediglich darauf, dass man ihre Kohlenstifte durch den Lichtbogen auf weit höhere Temperaturen bringt, als es der Faden einer Glühlampe auf die Dauer verträgt. Da man nun aber aus praktischen Rücksichten die Temperaturen der bisherigen elektrischen Lampen kaum wird erheblich steigern können, so ist auch auf eine erhebliche Vermehrung des Lichteffects wenig Aussicht vorhanden.

Sehr viel weiter würde man natürlich kommen, wenn man als Glühkörper Substanzen verwenden könnte, die wenig Wärmestrahlen emittiren, bei denen also die hineingesteckte elektrische Energie möglichst vollständig als Licht erscheint. Dass unter den metallisch leitenden Materialien, gleichgültig ob es sich um reine Metalle oder um Gemische von metallisch leitenden Substanzen mit seltenen Erden o. dgl. handelt, welche Substanzen nicht zu finden sein werden, scheint aus folgender Ueberlegung hervorzugehen. Alle undurchsichtigen Stoffe müssen nach einem von Kirchoff entdeckten und völlig sicheren Naturgesetze viel mehr Wärmestrahlen als Lichtstrahlen aussenden, indem sie das sog. normale Spectrum eines schwarzen Körpers liefern; nach der elektromagnetischen Lichttheorie müssen andererseits die metallisch leitenden Stoffe undurchsichtig sein. Daraus folgt also, dass sehr ökonomische Lampen (ausser wenn man mit den Temperaturen der Bogenlampen oder womöglich noch höheren operiren kann) mit metallischen Leitern nicht herzustellen sind.

Eine gewisse Analogie bietet die Erzeugung des Lichts in den Gasflammen; so lange Kohlentheilchen, wie früher, ausschliesslich die Träger der Lichtemission waren, hatte man stets durch strahlende Wärme empfindliche Verluste, und ihr Ersatz durch Substanzen, die kein

---

1) 1 Kilowatt = 1000 Watt oder VA. 736 VA. = 1 Pf. = 75 mk; 1 w = 425 Meterkilogr.; somit:

w	mk	Pf.	VA.
1	425	5,73	4164
0,00235	1	0,01333	9,81
0,1765	75	1	736
0,00024	0,102	0,00136	1

$$1 \text{ Stunden Pf.} = \frac{75 \,.\, 60 \,.\, 60}{425} = 635 \text{ w.}$$

1 „ A. = 0,0375 g H.

normales Spectrum liefern, insbesondere durch den Auer'schen Strumpf, war daher ein grosser Fortschritt. Man braucht dem Auer'schen Strumpf zwar weniger Energie hinzuführen, als Kohlentheilchen, um eine gewisse Lichtmenge zu erhalten, bei gegebener Temperatur aber strahlen umgekehrt Kohlentheilchen mehr Licht aus, als das Auer'sche Gewebe, weil ja das Maximum der Emission, und zwar sowohl für Licht als für Wärme, der Kirchoff'sche schwarze Körper liefert. Nur weil das Verhältniss von Licht zur Wärme beim Auer'schen Strumpf so sehr viel günstiger ist, als beim glühenden Kohlenstoff, vermag der erstere viel leichter die hohe Temperatur der Flamme anzunehmen und deshalb ist der Auerbrenner der gewöhnlichen Gasflamme so überlegen.

Gemische von Oxyden, welche kalt isoliren, werden beim Erwärmen gute Leiter. Erwärmt man somit den Glühkörper, so wird er ein wenig leitend, ein schwacher Strom durchfliesst ihn, bringt ihn nunmehr auf immer höhere Temperatur, der Glühkörper wird zu einem ausgezeichneten Leiter und bleibt es, so lange der Strom geschlossen ist. Zur Anregung des Glühkörpers ist also eine Vorwärmung erforderlich, und man erhält so durch Combination eines elektrolytischen Glühkörpers mit einer äusseren Wärmequelle eine gebrauchsfertige Lampe. Die völlige Unverbrennlichkeit der Oxyde macht das schützende Vacuum der gewöhnlichen Glühlampe entbehrlich.

Am einfachsten macht sich die Vorwärmung des Glühkörpers mit einem Streichholze. Man erhält so eine zwar billige, aber nicht sehr bequeme Lampe. Ein zweiter Weg besteht in der Combination des Glühkörpers mit einem elektrischen Heizkörper, der auf geeignete Weise durch den Strom, welcher den Glühkörper durchfliesst, ausgeschaltet wird.

Der Energieverbrauch für die Nernstlampe ist zur Zeit auf $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Watt für die Kerze festgesetzt worden. Die Nernstlampe soll zunächst für 25 Kerzen, 50 Kerzen und 100 Kerzen für Spannungen von 110 und 220 Volt hergestellt werden. Es sind aber auch Versuche im Gange, Lampen von solcher Grösse herzustellen, dass sie nicht nur die Wechselstrom-Bogenlampen, sondern auch die kleineren Typen der Gleichstrom-Bogenlampen, Jandus-Lampen u. dgl. mit Erfolg ersetzen können. — Im Handel sind diese Lampen noch nicht zu haben.

Vergleichung der Beleuchtungsarten.

H. Cohn suchte die Grenze festzustellen, bei welcher Lichtmenge man noch ohne Anstrengung lesen und schreiben kann, indem er die Zeit bestimmte, welche bei verschiedenen Beleuchtungsgraden nöthig war, um 36 hakenförmige Figuren in 6 m Entfernung vorzulesen. Es musste angegeben werden, ob die 36 Haken nach oben, unten, rechts oder links offen waren. Er fand nun, dass gelesen wurden bei

1	Meterkerzen	0	bis	12	Haken in	40 bis 60	Sec.	mit sehr viel Fehlern,
5	„	36	„	„	48 „	73	„	mit vielen Fehlern,
10	„	36	„	„	30 „	60	„	mit einzelnen Fehlern,
20	„	36	„	„	22 „	26	„	richtig,
50	„	36	„	„	17 „	25	„	richtig wie bei gutem Tageslicht.

Ferner stellte er fest, dass in einer Minute von Zeitungsschrift 12 Zeilen bei 10 Meterkerzen, dagegen 16 Zeilen bei 50 Meterkerzen (wie bei Tageslicht) von gesunden Augen gelesen wurden. 50 Meterkerzen sind also eine gute, 10 Meterkerzen die geringste Beleuchtung, welche ein Arbeitsplatz haben darf[1]).

Bei der Vergleichung verschiedener Beleuchtungsarten bez. Kosten, Luftverunreinigung und Wärmeentwickelung (vgl. J. 1883, 1228) genügt es nicht, die von der Flamme selbst gelieferte Lichtmenge für 100 Kerzenstunden zu Grunde zu legen, vielmehr ist jedesmal der Zweck der Beleuchtung zu berücksichtigen.

Handelt es sich um die Beleuchtung kleiner Flächen, z. B. eines Schreibtisches, so ist zu berücksichtigen, dass, wie oben bemerkt, zur guten Beleuchtung eines Arbeitsplatzes 50 Meterkerzen, zur ausreichenden aber mindestens 10 Meterkerzen gehören. Eine Erdöllampe von 25 Kerzen gibt daher in 0,7 m Entfernung $25 : (0{,}7 \times 0{,}7) = 50$ Meterkerzen, d. h. eine gute Beleuchtung, in 1 m Entfernung natürlich 25 Meterkerzen, in 1,6 m noch 10 Meterkerzen, sie reicht daher zur Beleuchtung eines Schreibtisches vollkommen aus. Kleinere Lampen

1) D. h. die von den Lichtquellen auf jenen Tischplatz geworfene Lichtmenge soll so viel betragen, wie 10 Normalkerzen bei senkrechter Gegenüberstellung aus 1 m Entfernung hergeben würden. Flächenhelligkeit vgl. J. 1888, 28.

müssen, um die gewünschte Lichtmenge zu erzielen, zu nahe gestellt werden und wirken daher durch Wärmestrahlung unangenehm.

Für die Beleuchtung grösserer Räume wurden vielfach die Gasflammen mit Vorwärmung (S. 141), besonders die umgekehrten (S. 142), verwendet. Dass dieselben bei gleichem Gasverbrauch die 3- bis 5fache Lichtmenge geben, als gewöhnliche Brenner, somit für 100 Kerzenstunden entsprechend weniger Wärme, Kohlensäure u. s. w., ja die völlige Abführung der Verbrennungsproducte gestatten, ist ja zweifellos. Leider steht aber diese Sammelbeleuchtung insofern wesentlich hinter der Sammelheizung zurück, als die Wärmevertheilung leicht, der Lichtvertheilung aber oft unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen, da die verschiedenen Lampen das Licht in verschiedenen Richtungen nicht gleichmässig ausstrahlen, besonders aber, weil die Lichtstärke mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Der Siemens'sche invertirte gibt unter 45° 195, lothrecht 222 Kerzen. Wird dieser an der Decke angebracht, so gibt er in lothrechter Richtung in 1 m Entfernung also 222 Meterkerzen, in 2 m nur 55, in 3 m 25 und in 4 m nur 14 Kerzen; 4 m vom Fusspunkt treffen wir nur noch 6 Kerzen, so dass nur ein Kreis von etwa 2 m Halbmesser die erforderlichen 10 Meterkerzen erhielte:

*

195 195

222

55

25

6 14 6

Ein 4 m langer Tisch wird somit durch 2 Lampen von je 25 Kerzen besser beleuchtet, als durch die 222 Kerzen in 4 m Höhe. Zu berücksichtigen ist ferner, dass alle umgekehrten Flammen die Zimmerdecken völlig dunkel lassen, was besonders in Feträumen ungemein hässlich ist. 25 Paraffinkerzen geben u. U. eine viel festlichere Beleuchtung als 250 Kerzen eines invertirten Brenners. Von Einfluss ist auch die Farbe der Zimmerausstattung [1]), alles Umstände, welche bei Benutzung der Zusammenstellung (s. Tabelle S. 159) über die Kosten von 100 Kerzenstunden, Luftverunreinigung u. dgl. zu beachten sind.

Zu den Angaben über Erdöllampen ist zu bemerken, dass die gewöhnlichen Lampen meist mehr Oel gebrauchen als 300 g, weil man versäumt, die Flamme richtig einzustellen. Schraubt man einen 25-Kerzenbrenner zurück, so dass die Flamme z. B. nur 20 Kerzen gibt, so nimmt der Oelverbrauch nur wenig ab, steigt somit für die gleiche Lichtmenge, z. B. von 300 auf 340 g. Gleichzeitig steigert sich ganz bedeutend die Neigung zur unvollständigen Verbrennung, weil bei Verkleinerung der Flamme die Temperatur abnimmt. Bestimmt man in einer oben aus dem Cylinder unmittelbar in den S. 55 besprochenen Apparat gesaugten Gasprobe Kohlensäure und Sauerstoff, so wird man fast immer einen bedeutenden Luftüberschuss finden. Vermindert man diesen, so steigert sich die Temperatur und damit auch die Leuchtkraft der Flamme, so dass es nicht schwierig ist, den Oelverbrauch auf 280 g zu ermässigen (vgl. J. 1883, 1229). Bei Lichtmessungen sollte man diese einfache Gasanalyse nicht versäumen. Für den täglichen Gebrauch wird man der Sicherheit wegen immer einen Luftüberschuss vorziehen. Jedenfalls gibt eine richtig construirte und behandelte Erdöl- bez. Solaröllampe keine oder höchstens unmerkliche Spuren unvollständig verbrannter Producte. Auch bei anderen mit Cylindern versehenen Brennern ist eine Verunreinigung der Luft durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe nicht zu befürchten (J. 1894, 114). Bei allen freibrennenden Flammen ist dagegen, da völlig ruhige Luft selten zu erhalten sein wird, eine Luftverunreinigung durch Kohlenoxyd u. dgl. allerdings leicht vorhanden. Für Leuchtgas kommt dazu, dass bei schlechter Anlage oder nachlässiger Behandlung dieses direct aus der Leitung in die Zimmerleitung treten kann. Leuchtgas (aber auch Erdöl) enthält ferner stets Schwefel, gibt also beim Verbrennen Schwefligsäure und Schwefelsäure, welche auf Zimmerpflanzen, vielleicht auch auf die Bewohner, nach A. Girard sogar auf Fenstervorhänge u. dgl. durch Bildung von Hydrocellulose nachtheilig einwirken, und Witz zeigte, dass diese Verbrennungsproducte namentlich alle mit Anilin-

1) Es beträgt die Menge des reflectirten Lichtes in Procenten: schwarzer Sammt 0,4, schwarzer Drap 1,2, schwarzes Papier 4,5, dunkelblau 6,5, dunkelgrün 10,1, hellroth 16,2, dunkelgelb 20,0, blau 30,0, hellgelb 40,0, hellgrün 46,5, hellorange 54,8, weiss 70,0, Spiegel 92,3.

farben gefärbte Stoffe missfarbig machen. C. Wurster schildert in lebhaften Farben die Gefahren, welche Büchersammlungen und auch den Menschen durch die Verbrennungsproducte des Leuchtgases drohen; er hält aber nicht nur die Schwefligsäure, sondern auch die bei der Verbrennung entstehende Salpetrigsäure für bedenklich (J. 1888, 108).

Bei Vergleichung der verschiedenen Beleuchtungsarten ist ferner zu berücksichtigen, dass man mit Kerzen und Erdöllampen aus einem Zimmer in das andere gehen kann, mit Gaslampen (Acetylen) und elektrischen Lampen aber an eine Centralquelle angeschlossen ist.

Man erhält so für die gebräuchlichsten Beleuchtungsarten im Durchschnitt folgende Vergleichszahlen für Kosten, Luftverunreinigung u. dgl. (J. 1891, 64; 1896, 68):

	Lampenstunde		Berechnet auf 100 Kerzenstunden							Strahlende Wärme für 8 Kerzen in 1 Minute auf 1 qd in 37,5 cm Abstand
	Lichtstärke	Kosten	Verbrauch	Kosten	CO_2-Entwickelung	H_2O-Entwickelung	Wärme-Entwickelung [1]	Strahlende Wärme	Leuchtende Strahlung in Proc. der Ges.-Energie	
					k	k	w	w		cal.
Kerzen: Stearin	1	1,3	920 g	130	1,18	1,04	8100	—	—	8,7
Kerzen: Paraffin	1	1,2	770 g	120	1,22	0,99	7980	1080	0,45	8,2
Erdöl: Flachbrenner	4	0,6	600 g	13,2	0,95	0,80	6240	—	—	10,8
Erdöl: Rundbrenner	25	1,9	330 g	7,3	0,53	0,44	3432	1080	—	10,6
Spiritusglühlicht	36	3,3	270 cc (220 g)	(8,6) 9,1	0,38	0,25	1247	—	—	(1,2)
Leuchtgas: Schnittbrenner	12	2,9	1,6 cbm	25,6	0,91	1,71	8480	820	0,35	6,2
Leuchtgas: Argandbrenner	25	4,8	1,2	19,2	0,68	1,28	6360	700	—	6,1
Leuchtgas: Glühlicht	46	2,2	0,25	(4) 4,5	0,12	0,12	1060	140	0,75	1,0
Elektrisches Glühlicht	15	4,1	—	27,3	0	0	400	250	7,14	2,2

Für die strahlende Wärme sind die Werthe von Rubner (J. 1895, 76) eingesetzt; dabei sind 8 Kerzen in 37,5 cm Abstand als gute Beleuchtung angenommen, welche 50 Meterkerzen gut entsprechen; die 1,2 cal. sind für Spiritusglühlicht entsprechend der Gesammtwärme nach dem Gasglühlicht geschätzt. Entsprechende Versuche von Reichenbach (J. 1898, 99) ergaben ähnliche Werthe. Jedenfalls geben Erdöllampen für den Schreibtisch recht lästige strahlende Wärme.

1) Der bei der Verbrennung entwickelte Wasserdampf entweicht oft als solcher, besonders in Zimmern ohne künstlichen Luftwechsel, es wird aber auch ein grösserer oder geringerer Theil an den Wänden oder Fensterscheiben verflüssigt. Es ist daher wohl richtiger, den Brennwerth, wie hier, berechnet auf Wasserdampf von 20° in Rechnung zu setzen (vgl. J. 1887, 158).

II. Abschnitt.

Metallgewinnung.

Allgemeines.

Von der Metallgewinnung bez. Metallurgie können hier nur die chemischen Vorgänge bei der Herstellung und Verarbeitung der technisch wichtigen Metalle besprochen werden, während die mechanischen Einrichtungen (Aufbereiten, Gebläse, Walzen u. dgl.) der mechanischen Technologie zufallen.

Die meisten dieser Metalle werden in sogen. Hüttenwerken hergestellt; ihre Gewinnung und Verarbeitung ist Gegenstand der Hüttenkunde, während man die Herstellung einiger Metalle (Aluminium, Magnesium, Natrium) bisher der chemischen Fabrikindustrie zuwies. Bei der Gewinnung von Natrium und Kalium finden aber dieselben chemischen Vorgänge statt als bei der Destillation von Zink, desgleichen bei der elektrolytischen Herstellung von Kupfer, Zink, Magnesium und Natrium, so dass für die chemische Technologie eine derartige Trennung unstatthaft erscheint.

Vorkommen der Metalle. Nur wenige Metalle finden sich gediegen, die meisten kommen in chemischen Verbindungen im Mineralreiche, in den Erzen vor, und zwar als

1) Elemente; z. B. Gold, Platin, Wismuth, Kupfer.
2) Chloride und Fluoride: Verbindungen der einwerthigen Elemente Chlor und Fluor mit Metallen (beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie HCl oder HF); z. B. Chlornatrium, Carnallit, Kryolith.
3) Oxyde: Sauerstoffverbindungen der Metalle mit oder ohne Wasserstoff. Z. B. Rothkupfererz, Eisenglanz, Brauneisenstein.
4) Sulfide und entsprechende Verbindungen: Schwefel- und Arsenverbindungen der Metalle. (Sie entwickeln auf Kohle SO_2 oder Arsengeruch, geben mit Soda meist Hepar.) Z. B. Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgiltigerz.
5) Sulfate: Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}SO_4$; mit Soda geschmolzen geben sie auf Kohle Hepar, im Röhrchen mit Soda erhitzt gibt die wässerige Lösung mit $BaCl_2$ in Salzsäure unlösliches $BaSO_4$; z. B. Gyps, Schwerspath.
6) Borate. (Mit H_2SO_4 am Platindraht färben sie den Rand der Flamme schön grün.) Z. B. Boracit.
7) Nitrate: Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}NO_3$ (sie sind löslich in Wasser, verpuffen auf Kohle); z. B. Natronsalpeter.

Dem Gewichte nach macht die feste Erdkruste 92,89, das Meer 7,08, die Atmosphäre 0,03 Proc. der gesammten Erde aus. Darnach ergibt sich nach Clarke (Chem. N. 61, 31) folgende proc. Zusammensetzung:

	Feste Kruste 93 Proc.	Ocean 7 Proc.	Mittel mit Einschluss der Luft
Sauerstoff	47,29	85,79	49,98
Silicium	27,21	—	25,30
Aluminium	7,81	—	7,26
Eisen	5,46	—	5,08
Calcium	3,77	0,05	3,51
Magnesium	2,68	0,14	2,50
Natrium	2,36	1,14	2,28
Kalium	2,40	0,04	2,23
Wasserstoff	0,21	10,67	0,94
Titan	0,33	—	0,30
Kohlenstoff	0,22	0,002	0,21
Chlor	0,01	2,07	0,15
Brom	—	0,008	
Phosphor	0,10	—	0,09
Mangan	0,08	—	0,07
Schwefel	0,03	0,09	0,04
Baryum	0,03	—	0,03
Stickstoff	—	—	0,02
Chrom	0,01	—	0,01
	100,00	100,00	100,00

Danach sind von den eigentlichen Metallen nur Aluminium und Eisen in grösseren Mengen vorhanden.

Die Gewinnung der Metalle geschieht

1. chemisch auf trocknem Wege,
2. desgl. auf nassem Wege.
3. mittels Elektricität.

Die zur Abscheidung der Metalle aus ihren Verbindungen erforderliche chemische Arbeit und die zum Schmelzen erforderliche Wärme wird als Wärme von den Brennstoffen (S. 1 bis 40) oder als Elektricität geliefert.

Die Gewinnungsart der einzelnen Metalle auf trockenem Wege ist wesentlich mit abhängig von den Eigenschaften der Metalle, zunächst vom Schmelzpunkt und Siedepunkt. Arsen schmilzt z. B. nur unter Druck und erst bei Rothglut, sublimirt aber bereits bei 450°, es wird daher nur durch Destillation, nicht durch Ausschmelzen gewonnen. Cadmium destillirt früher als Zink, lässt sich daher durch gesondertes Auffangen des zuerst übergegangenen Antheiles davon trennen. Kobalt, Mangan und Platin erfordert zum Schmelzen die höchsten Hitzegrade u. s. f. Leider fehlt es noch immer an einem Verfahren, sehr hohe Wärmegrade sicher zu bestimmen (vgl. S. 5), so dass die von verschiedenen Seiten gefundenen Zahlen oft weit von einander abweichen. Wie sehr übrigens selbst kleine Mengen anderer Stoffe den Schmelzpunkt beeinflussen können, zeigt am besten das Eisen (s. Tabelle S. 156).

Die specifische Wärme der Metalle nimmt meist mit der Temperatur zu. Leider sind die Bestimmungen für hohe Temperaturen noch nicht gemacht oder noch recht unsicher. So fand z. B. Byström[1]) für Eisen bei 1400° 0,403, während Pionchon (J. 1887, 33) bedeutende Schwankungen in der specifischen Wärme des Eisens fand. Leider ist auch die latente Schmelzwärme und die Verbrennungs- bez. Reductionswärme erst von wenigen Metallen genau bestimmt. Wenn wir somit auch noch weit davon entfernt sind, die verschiedenen Hüttenprocesse rechnerisch genau verfolgen zu können, so erklärt doch diese Zusammenstellung bereits, dass z. B. die Herstellung von Blei, Wismuth und Zinn leicht ausführbar ist, auch die Gewinnung des Quecksilbers einfacher sein wird als die des Zinks.

1) Vgl. Landolt und Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. (Berlin 1894.)

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Wärme (von 0 bis 100°)	Latente Schmelzwärme w	Verbrennungswärme		Spec. Gew.
					Verbrennungsproducte	Für 1 k Metall w	
Aluminium . . .	600 bis 700	Ueb. Weissgl.	0,210	—	—	—	2,6
Antimon	425 „ 450	1090 bis 1450	0,050	—	—	—	6,7
Arsen	—	450	0,076	—	As_2O_3	1030	5,7
Blei	326 „ 335	1450 bis 1600	0,032	5,8	PbO	243	11,4
Cadmium	310 „ 320	720 „ 772	0,055	13,7	—	—	8,6
Eisen, rein . . .	1600 „ 1800	—	0,114	—	FeO	1353	7,9
„ weiss Roheisen	1050 „ 1100	—	—	33	—	—	7,6
„ grau „	1100 „ 1250	—	—	23	—	—	7,1
„ Stahl	1300 „ 1400	—	0,118	—	—	—	7,7
Gold	1062 „ 1067	—	0,032	—	—	—	19,3
Kalium	62	719 bis 731	—	—	K_2O	1745	0,87
Kobalt	1500 bis 1800	—	0,107	—	—	—	8,6
Kupfer	1050 „ 1100	—	0,093	—	Cu_2O CuO	321 593	8,9
Magnesium . . .	700 „ 800	Ueb. Weissgl.	0,245	—	MgO	6078	1,7
Mangan	1900	—	0,122	—	—	—	8,0
Natrium	96	861 bis 954	—	—	Na_2O	3293	0,98
Nickel	1400 bis 1600	—	0,109	—	—	—	8,9
Platin	1775 „ 1900	—	0,032	27,2	—	—	21,5
Quecksilber . . .	38,5	357	0,034	2,8	HgO	153	13,6
Silber	959 bis 966	—	0,056	21,1	Ag_2O	27	10,5
Wismuth	260 „ 270	1090 bis 1450	0,030	12,6	Bi_2O_3	96	9,8
Zink	412 „ 420	930 „ 954	0,094	28,1	ZnO	1300	7,1
Zinn	227 „ 230	—	0,056	13,3	SnO	574	7,3

Erfolgt z. B. die Reduction durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd (vgl. S. 37), so ergibt sich für Blei

$$PbO + C = Pb + CO$$
$$-(206 \times 243 = 50000) + 29000 = -21000 \text{ w},$$

d. h. für 206 k Blei nur einen Wärmebedarf von 21 000 w.

Dagegen für Magnesium:

$$MgO + C = Mg + CO$$
$$-146000 \qquad + 29000 = -117000 \text{ w}.$$

Thatsächlich ist die Reduction der Magnesia durch Kohle praktisch unmöglich. Für Zink würde sich dagegen ergeben:

$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$-85000 \qquad + 29000 = -56000 \text{ w}.$$

Für Quecksilber nur

$$HgO + C = Hg + CO$$
$$-30500 \qquad + 29000 = -1500 \text{ w}.$$

Hier braucht also sehr wenig Wärme zugeführt zu werden.

Für genaue Rechnungen müsste auch die specifische Wärme der Erze für alle Temperaturen, die specifische und latente Wärme der Rückstände bez. der Schlacken, die latente Siedewärme des Zinks u. s. w. bekannt sein, was leider noch nicht der Fall ist. —

Vielfach ist eine Vorbereitung der Erze nothwendig, die entweder im Verwittern und Abliegen der Erze an der Luft besteht, oder in einer Erhitzung ohne Luftzutritt, dem Brennen, oder mit Luftzutritt, dem Rösten. — Durch das Ver-

wittern und Abliegen an der Luft bezweckt man eine Absonderung des Lettens und Schieferthones von den Erznieren, 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, Calciniren oder Mürbebrennen soll gewisse Erze, wie Eisensteine, Galmei, Kupferschiefer u. dergl. auflockern, flüchtige Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöse Stoffe austreiben. — Durch das Rösten bezweckt man entweder nur eine Oxydation, z. B. des Magneteisensteins in Oxyd, oder gleichzeitig eine Verflüchtigung gewisser Stoffe. Blende gibt z. B. beim Rösten Zinkoxyd und Schwefligsäure (s. Zink), Arsenide lassen Arsenigsäure entweichen, Zinnober zerfällt in Quecksilber und Schwefligsäure. Beim Rösten mit Kochsalz entweichen Chloride (s. Silber).

Oft mischt man ärmere und reichere Erze derselben Art, um die Erzmasse auf einen gewissen mittleren Gehalt zu bringen. Diese Mengungsarbeit, das Gattiren (Maschen, Mischen, 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 erforderlicher Beschaffenheit beitragen. Wo durch das Gattiren der Erze eine solche Beschaffenheit nicht herzustellen ist, setzt man gewisse Stoffe hinzu, welche man je nach ihrer Wirkung Zuschläge oder Flüsse nennt. Zuschläge veranlassen die Abscheidung eines nutzbaren Bestandtheils aus einem Erze oder aus einem Hüttenprodukte und dienen zu dessen Ansammlung. Die Zuschläge sind Röstzuschläge wie Kohle, gebrannter Kalk, Kochsalz, Schmelzzuschläge wie Quarz und gewisse Silicate (Hornblende, Feldspath, Augit, Grünstein, Chlorit, Schlacken), Kalkstein, Flussspath, Gyps, Schwerspath, Thonschiefer, Lehm u. s. w.; ferner salzige Zuschläge wie Potasche, 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, Rotheisenstein und Braunstein (beim Frischen des Roheisens); metallreiche Zuschläge, zu welchen vorzüglich die eisenoxydulreichen Frischschlacken gehören, welche entweder durch ihren Sauerstoffgehalt beim (Eisenfrischen) oder durch ihren Eisengehalt als Niederschlagsmittel (zum Niederschlagen des Bleies aus dem Bleiglanz) wirken. — Flüsse befördern nur die Abscheidung des Metalles, indem das Schmelzgemenge leichter flüssig gemacht wird und die ausgebrachten Metalltheilchen sich leichter vereinigen können. Es gibt Flüsse, welche auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung bewirken, z. B. Flussspath, Borax, Kochsalz, verschiedene Schlackensorten; ferner solche, welche ausserdem noch reducirend wirken, wie ein Gemenge von Weinstein und Salpeter (schwarzer Fluss) [1]).

Beschicken. Das Vermengen der Erze mit Zuschlägen und Flüssen wird das Beschicken (Auflaufen) genannt. Die Menge der Beschickung, welche innerhalb einer bestimmten Zeit (in der Regel 12 Stunden) verarbeitet wird, heisst Schicht, die auf einmal in einen Schachtofen aufzugebende Masse von Beschickung mit Brennstoff wird Gicht (Post, Charge) genannt.

Hüttenproducte. Durch die Hüttenprocesse werden die Hüttenproducte erzeugt: 1) durch den Schmelzprocess fallende Metalle. Der Grad ihrer Reinheit wird bei edlen Metallen mit fein (Feinsilber, Feingold), bei unedlen Metallen mit gar oder roh (Garkupfer, Roheisen) bezeichnet. Ein höherer Grad von Reinheit wird

1) Vgl. B. Kerl: Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde (Leipzig 1879); C. Schnabel: Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde (Berlin 1890); E. F. Dürre: Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde (Halle 1899).

durch das Wort raffinirt ausgedrückt. 2) Solche Hüttenproducte, welche in den Erzen nicht fertig gebildet erhalten sind, sondern erst während des Zugutemachens in der Weise sich bilden, dass mehrere Bestandtheile der Erze und der Beschickung sich vereinigen, nennt man Hüttenfabrikate; sie sind meist schon Handelswaare; es gehören hierher das antimon- und arsenhaltige Hartblei, das Spiegeleisen, die verschiedenen Stahlsorten, die Arsenikalien (Arsenigsäure, Operment und Realgar), das Schwefelantimon u. s. w. Dabei bilden sich vielfach Nebenproducte, die, wenn sie noch so viel von dem auszubringenden Metalle enthalten, dass die weitere Verarbeitung möglich wird, 3) Zwischenproducte, im entgegengesetzten Falle, in welchem sie als nicht schmelzwürdig aus der Hütte entfernt werden, 4) Abfälle heissen. Die Zwischenproducte sind Legirungen (Tellersilber aus Silber, Kupfer und Blei bestehend; Werkblei, Blei mit etwas Silber und Kupfer; Schwarzkupfer, Kupfer mit Eisen, Blei u. s. w.), Schwefelmetalle (Steine, Leche), Arsenmetalle (Speisen, so z. B. die Kobalt- oder Nickelspeise der Blaufarbenwerke und Nickelhütten, im Wesentlichen Arsennickel), Kohlenmetalle (z. B. Roheisen und Stahl), Oxyde (z. B. Bleiglätte).

Schlacken. Die hauptsächlichsten Hüttenabfälle sind die Schlacken, glasähnliche Massen, deren wichtigste die Silicatschlacken, d. h. Verbindungen der Kieselsäure mit Erden (besonders Kalk, Magnesia, Thonerde) und Metalloxyden (Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. w.) sind. Sie bilden sich bei Schmelzprocessen aus den in den Rohstoffen nie fehlenden Beimengungen und Zuschlägen; sie erfüllen bei der Ausbringung der Metalle den wichtigen Zweck, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Metalltheilchen vor der oxydirenden Gebläseluft zu schützen, indem sie dieselben einhüllen und ihnen gestatten, sich zu vereinigen. Man theilt die Silicatschlacken ein in Sub-, Singulo-, Bi- und Trisilicate. Das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der Basen ist darin folgendes:

Sauerstoffverhältn. Basis : Säure	Metallurg. Bezeichnung	Alte Aequival.	Neue Atomgewichte[1])	
		Dualistische Formeln		Molekularformeln
1 : 3	Trisilicat	$\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ oder $\overset{\cdots}{R}_2\ddot{S}i_9$	$\overset{II}{2RO}.3SiO_2$ od. $\overset{VI}{2R_2O_3}.9SiO_2$	$\overset{II}{R_2Si_3O_8}$ oder $\overset{VI}{R_4Si_9O_{24}}$
1 : 2	Bisilicat	$\dot{R}\ddot{S}i$ „ $\overset{\cdots}{R}\ddot{S}i_3$	$\overset{II}{RO}.SiO_2$ „ $R_2O_3.3SiO_2$	$\overset{II}{RSiO_3}$ „ $\overset{VI}{R_2Si_3O_9}$
1 : $1^1/_2$	Sesquisilicat	$\dot{R}_4\ddot{S}i_3$ „ $\overset{\cdots}{R}_4\ddot{S}i_9$	$\overset{II}{4RO}.3SiO_2$ „ $4R_2O_3.9SiO_2$	$\overset{II}{R_4Si_3O_{10}}$ „ $\overset{VI}{R_8Si_9O_{30}}$
1 : 1	Singulosilicat	$\dot{R}_2\ddot{S}i$ „ $\overset{\cdots}{R}_2\ddot{S}i_3$	$\overset{II}{2RO}.SiO_2$ „ $2R_2O_3.3SiO_2$	$\overset{II}{R_2SiO_4}$ „ $\overset{VI}{R_4Si_3O_{12}}$
$1^1/_2$: 1	Subsilicat	$\dot{R}_3\ddot{S}i$ „ $\overset{\cdots}{R}\ddot{S}i$	$\overset{II}{3RO}.SiO_2$ „ $R_2O_3.SiO_2$	$\overset{II}{R_3SiO_5}$ „ $\overset{VI}{R_2SiO_5}$

Während bei Schlacken die Silicirungsstufe über Trisilicat wegen zu grosser Strengflüssigkeit nicht hinaufgeht und überall noch nicht feststeht, ob Trisilicate ihren hohen Kieselsäuregehalt nicht immer ausgeschiedenem Quarze verdanken, so können Subsilicate von verschiedener Sättigungsstufe vorkommen (Schlacken vom Frischen,

1) $\overset{II}{R}$ = Ca, Mg, Zn, Pb, Co u. s. w., Ag_2, K_2 u. s. w. $\overset{VI}{R_2}$ = Al_2, Fe_2 u. s. w.; F. Fischer: Stöchiometrie (Hannover 1875).

Puddeln und Schweissen des Eisens u. s. w.), insofern man letztere überall nicht als zusammengeschmolzene Gemenge von Singulosilicatschlacke mit wechselnden Mengen schmelzbarer Metalloxyde (Eisenoxyduloxyd, Kupferoxydul, Bleioxyd u. s. w.) ansehen will, wo sie dann in Oxydschlacken übergehen. Ueberschüssige unschmelzbare Basen, z. B. Kalk, vertheilen sich nicht gleichmässig in der Schlacke, desgleichen nicht ein Ueberschuss von Kieselsäure. Seltener bilden sich Aluminate (J. 1887, 303).

Die Schlacken sind entweder glasig oder krystallinisch. Aus den krystallinischen Schlacken scheiden sich oft krystallisirte Silicate aus, welche völlig mit gewissen Mineralien übereinstimmen, so z. B. Augit, Olivin, Wollastonit, Glimmer, Idokras, Chrysolith, Feldspath u. s. w. (vgl. S. 182). Die Gemenge der Singulosilicate geben im Allgemeinen dünnflüssige, schnell erstarrende Schlacken, die Bi- und Trisilicate dagegen zähflüssige (saigere oder saure) und nur langsam fest werdende. Wichtig sind die Phosphatschlacken (S. 209). — Soll eine Schlacke dem Schmelzprocess entsprechend zusammengesetzt sein, so wird von ihr verlangt: 1) Ein geringeres spec. Gewicht als dasjenige des durch den Schmelzprocess dargestellten Productes, so dass sie dessen Oberfläche bedecken kann; 2) eine Gleichartigkeit in der ganzen Masse; 3) eine gewisse Leichtschmelzbarkeit, damit die ausgebrachten Metalltheilchen in Folge ihres höheren spec. Gewichtes in der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit niedersinken können; 4) eine bestimmte chemische Zusammensetzung, damit die Schlacke auf das sich ausscheidende Product nicht zerlegend einwirke.

Elektricität[1]) wird neuerdings zur Gewinnung von Metallen aus geschmolzenen Verbindungen und auch aus Lösungen verwendet. Bei der Zersetzung geschmolzener Stoffe wird die Schmelzwärme von aussen zugeführt (s. Magnesium) oder vom Strome selbst geliefert (vgl. Aluminium). Bei der Metallgewinnung aus Lösungen unterscheidet man das Verfahren mit löslichen und mit unlöslichen Anoden. Bei ersteren spart man die chemische Arbeit; z. B. bei der Kupferraffinirung, wo an der positiven Elektrode so viel Kupfer gelöst wird, als sich an der negativen ausscheidet. Oder besteht z. B. zur Verarbeitung von Zinkblende das Bad aus schwefelsaurem Zink:

$$\begin{array}{ccc} Zn - SO_4 & \rightarrow & Zn + S \\ -106\,090 & & 106\,090 - 41\,326, \end{array}$$

somit für 1 k Zink 41 326 : 65,5 = — 63,1 w.

Bei Verwendung unlöslicher Anoden erfordert dagegen die Abscheidung von 65 k Zink aus der Sulfatlösung an chemischer Arbeit 106 000 w. oder 1 k Zink 1630 w.

---

1) Der griechische Geschichtsschreiber Zosimos im 5. Jahrhundert erwähnt bereits, eiserne Schwerter und Schilder würden dadurch verkupfert, dass man sie in eine Lösung von cyprischem Vitriol tauchte. Paracelsus (1493 bis 1541) hielt die scheinbare Umwandlung des Eisens in Kupfer durch die Cementwässer zu Schmöllnitz in Ungarn für einen Beweis der Metallverwandlung, eine Ansicht, welche sogar noch der Professor der Chemie Stisser in Helmstedt (1690) theilte. Die Fällung des Kupfers aus wässeriger Lösung durch Elektricität wurde von M. H. Jacobi studirt, welcher damit die Grundlage zur Galvanoplastik legte. Während diese bekanntlich für die Bearbeitung der Metalle von grösster Bedeutung geworden ist, gab Becquerel das erste praktisch brauchbare Verfahren zur Gewinnung der Metalle durch Behandeln der gerösteten Silber-, Kupfer- und Bleierze mit Chlornatriumlösung und Fällen der gelösten Metalle durch den elektrischen Strom. Holf und Pioche in Californien versuchten in entsprechender Weise die Erze direct zu verarbeiten, während Patera (J. 1868, 117), Cobley (J. 1878, 194), Elkington u. a. die Gewinnung des Kupfers aus Laugen und Erz mittels Elektricität versuchten. Wegen der hohen Kosten der durch galvanische Elemente erzeugten Elektricität konnte die dadurch bewirkte Gewinnung von Metallen nur in seltenen Fällen vortheilhaft erscheinen; erst durch Einführung der Dynamomaschine ist die Elektricität für die Metallgewinnung von grosser Bedeutung geworden. (J. 1882, 1154; 1883, 1297 u. 1302; 1884, 1312.)

Eigenschaften der Metalle. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle beträgt für eine 1 mm dicke Platte für je 1° Temperaturunterschied der beiden Seiten und 1 qm Fläche in der Secunde:

Metall	Temperatur	Wärmeleitung	Temperatur	Wärmeleitung
Aluminium . . .	0°	34,4 w	100°	36,2 w
Eisen	0	19,9	100	14,2
Schmiedeisen . .	0	20,7	100	15,7
Kupfer	0	98,2	100	83,3
Silber	0	109,6	—	—
Wismuth . . .	0	1,8	100	1,6
Zink	0	13,5	—	—
Zinn		15,3	100	14,2

Nach Holborn und Wien (J. 1896) gibt Factor k an, dass durch eine Platte von 1 cm Dicke des Metalles bei 1° Temperaturunterschied für je 1 qc Wärmemenge hindurchgeht, welche k Gramm Wasser um 1° erwärmt. Da die Abweichungen der Resultate der besten Beobachter die Beobachtungsfehler weit übersteigen und auch von denselben Beobachtern bei verschiedener Beschaffenheit des Materials grosse Unterschiede in der Wärmeleitung gefunden sind, so bedingen auch geringe Unterschiede in der Reinheit und physikalischen Behandlung der Metalle schon erhebliche Verschiedenheiten im Wärmeleitungsvermögen. Die bisher beobachteten Werthe für Eisen beziehen sich auf verschiedenen Gehalt an fremden Beimischungen, da jeder Beobachter eine andere Eisensorte benutzte und diese Zahlen eigentlich nicht vergleichbar sind. Um aber auch hier eine Durchschnittszahl zu gewinnen, ist der Mittelwerth ohne Rücksicht auf die Eisensorte gebildet. Hiernach ist im Mittel für

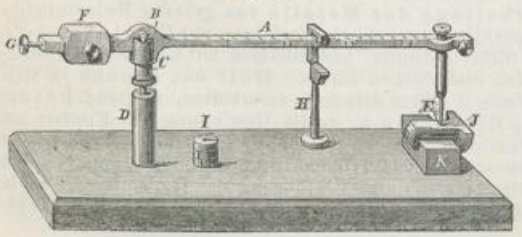
Kupfer	k = 0,918
Eisen	k = 0,156
Stahl	k = 0,062 bis 0,111
Zink	k = 0,292
Zinn	k = 0,150
Blei	k = 0,079

Die Härte der Metalle, die Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Einwirkungen, welche beim Schneiden, Feilen, Bohren, Drehen, Hobeln der Metalle in Betracht kommt, zeigt nachstehende Tabelle, die Härte des Bleies = 1 gesetzt:

Blei	1	Aluminium . . .	17,3
Zinn	1,73	Kupfer	19,3
Wismuth . . .	3,34	Platin	24,0
Cadmium . .	6,95	Schmiedeisen . .	60,7
Gold	10,7	Stahl, ungehärtet .	61,4
Zink	11,7	Roheisen, graues .	64,0
Silber . . .	13,3		

Turner (J. 1887, 331) verwendet zur Bestimmung der Härte einen durch Gegengewicht *F* (Fig. 147) und Schraube *G* genau auf die Schneide *B* ins Gleichgewicht gebrachten Hebelarm *A*. Der Träger *C* ist auf *D* drehbar, so dass die Diamantspitze *E* auf dem zu untersuchenden, durch *K* gehaltenen Metallstücke *J* seitlich verschoben werden kann. Durch das mit Gewichtsstücken *I* beschwerte verschiebbare Gewicht *H* wird die Diamantspitze so weit belastet, dass sie einen deutlichen Strich auf dem Metalle hinterlässt. Es wurden so z. B. folgende Resultate erhalten:

Fig. 147.



	Härte nach Mohs	Gewicht
Steatit	1	1 g
Blei	1,5	1
Zinn	2	2,5
Steinsalz	2	4
Zink, rein	2,5	6
Kupfer, rein	2,5	8
Kalkspath	3	12
Weichstes Eisen	—	15
Flussspath	4	19
Radreifenstahl	4 bis 5	20 bis 24
Weiches Gusseisen	4 bis 5	20 bis 24
Appatit	5	34
Härtestes Gusseisen	—	72

Zur Härtebestimmung von Metallen werden nach Föppl (J. 1898) zwei Plättchen von je 7 bis 8 mm Dicke, 15 bis 20 mm Breite und einigen cm Länge zugerichtet und jedes auf einer Breitseite auf 20 mm Halbmesser geschliffen und fein polirt. Die Cylinderflächen werden berusst und rechtwinklig aufeinander gelegt einer Druckkraft ausgesetzt, so dass auf beiden Cylinderflächen ein bleibender Eindruck entsteht. Man kann den Versuch an mehreren Stellen der Cylinder mit Druckkräften verschiedener Grösse wiederholen. Die Durchmesserbestimmungen an den erzeugten kreisförmigen Eindrücken auf den Cylinderflächen und die Grösse der Druckkräfte bei den einzelnen Versuchen ergeben ziemlich genau gleiche Drucke für die Flächeneinheit, deren Mittelwerth demnach die absolute Härte des betreffenden Materials angibt:

Zinn, gegossen	4 k/qmm
Messingguss	23
Bronze	36
Phosphorbronze	43
Schmiedeisen	70
Gusseisen	74
Englischer Werkzeugstahl, geglüht	94
Desgl., im ursprünglichen Zustand	132
Desgl., gehärtet	269
Deutscher Werkzeugstahl, geglüht	85
Desgl., im ursprünglichen Zustand	113
Desgl., gehärtet	310

Die Zerreissfestigkeit[1]) der wichtigsten Metalle beträgt nach Hugo Fischer auf 1 qmm Querschnitt:

Zinn	1 k	Silber	17 k
Blei	1	Platin	22
Gold	11	Kupfer	24
Zink	13	Eisen	30
Aluminium	14	Nickel	48
Magnesium	14	Stahl	80

Die Druckfestigkeit:

Blei	5 k auf 1 qmm
Stabeisen	30
Kupfer	57
Stahl	55 bis 79

Auf die Härte und Festigkeit der Metalle sind oft geringe Beimengungen von grossem Einfluss (Eisen, Stahl), ausserdem: 1) die Verarbeitung; so wird z. B.

1) Werden die Drähte mit Gewichten belastet, so werden sie verlängert und ziehen sich nach Entfernung des Gewichtes wieder auf ihre anfängliche Länge zusammen. Ist aber das Maximum des Gewichtes überschritten worden, so entsteht eine bleibende Verlängerung des Drahtes und man sagt, es sei die Elasticitätsgrenze überschritten. Bei solchen Anwendungen der Metalle, bei denen die Tragfähigkeit wesentlich ist, wie z. B. bei Ketten, Hängebrücken u. dgl. darf diese Grenze nie überschritten werden.

die Härte und die Festigkeit der meisten Metalle durch Auswalzen, Hämmern und Drahtziehen vermehrt, so bei Messing, Eisen und Platin, weniger bei Kupfer, Silber und Gold, nicht bei Zinn und Blei; 2) der Einfluss der Schnelligkeit des Erkaltens des Metalles nach dem Glühen oder Schmelzen auf den Härtegrad zeigt sich besonders beim Stahl und beim Eisenguss (z. B. den Hartwalzen); 3) auch die Temperatur, bis zu welcher das Metall vor dem Gusse erhitzt worden war, ist nicht ohne Einfluss auf die Härte. Wird z. B. Zinn bis zur beginnenden Glühhitze erhitzt, in die Formen gebracht und schleunigst abgekühlt, so erhält der Guss Härte und Klang.

Im Zusammenhang mit der Krystallisationsfähigkeit [1]) und Härte der Metalle stehen Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit, zusammen auch Geschmeidigkeit genannt, die Eigenschaft gewisser Metalle, sich unter dem Hammer oder dem Walzwerk in dünne Platten ausdehnen zu lassen. Es ist eine gewisse Weichheit dazu nothwendig, dass ein Metall einem nicht starken Druck oder Stoss nachgebe, indem es an den Angriffspunkten der Kraft ausweicht, aber es gehört zur Geschmeidigkeit auch ein Grad der Festigkeit, welcher verhindert, dass das Metall bei diesem Ausweichen den Zusammenhang verliere. Ein hartes Metall mit grosser Festigkeit ist nur dann geschmeidig, wenn Festigkeit und Härte in dem richtigen Verhältniss stehen. Der höchste Grad von Geschmeidigkeit findet sich bei solchen Metallen, die wie Gold, Silber und weiches Schmiedeisen bei grosser Weichheit auch bedeutende Festigkeit besitzen. Dass Weichheit bei mangelnder Festigkeit nur eine dürftige Geschmeidigkeit geben könne, zeigt das Blei. Antimon und Wismuth sind spröde. — Um die hämmerbaren Metalle in Blech zu verwandeln, werden sie entweder mit dem Hammer geschlagen oder zwischen Stahl- oder Hartgusswalzen ausgewalzt. Diejenigen Metalle, welche sich auswalzen lassen, können auch zu Draht gezogen werden. Der Grad der Ziehbarkeit entspricht aber keineswegs immer dem Grad der Hämmer- und Walzbarkeit. Nachstehend folgen die Metalle nach dem Grade ihrer Walzbarkeit, Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit geordnet, wobei die walzbarsten u. s. w. obenan stehen:

Walzbarkeit	Hämmerbarkeit	Ziehbarkeit
Gold	Blei	Platin
Silber	Zinn	Silber
Aluminium	Gold	Eisen
Kupfer	Silber	Kupfer
Zinn	Aluminium	Gold
Platin	Kupfer	Aluminium
Blei	Platin	Nickel
Zink	Eisen	Zinn
Eisen		Zink
Nickel		Blei

Nahe verwandt der Festigkeit ist die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch mechanische Einflüsse (z. B. Reibung). Die Widerstandsfähigkeit ist z. B. gross bei Stahl und bei siliciumarmem Gusseisen bei schneller Abkühlung nach dem Gusse; mittel bei Schmiedeisen, bei Gusseisen bei normaler Abkühlung, bei Platin, Silber, Gold und Aluminium; gering bei Zink, Blei und Zinn. Durch geeignetes Legiren mit anderen Metallen kann die Widerstandsfähigkeit bedeutend gesteigert werden, wie beim Legiren des Bleies mit Antimon, des Silbers und Goldes mit Kupfer.

Gewisse hämmerbare Metalle, wie das weiche Eisen, das Nickel und das Platin, besitzen die Eigenschaft der Schweissbarkeit, d. h. Theile dieser Metalle können,

1) Im Allgemeinen krystallisiren die geschmeidigen Metalle wie Eisen, Kupfer, Blei, Gold, Silber und Platin regulär, die spröden wie Wismuth, Antimon und Arsen hexagonal; das Zink krystallisirt hexagonal und regulär, das Zinn tetragonal.

nachdem sie durch Erhitzen bis zu einem gewissen Grade erweicht worden sind, durch Kneten und Schmieden zu Einem Stück vereinigt werden, was bei anderen Metallen nur unter Mitwirkung eines geeigneten Lothes erreicht werden kann [1]).

Eisen.

Eisenerze [2]). Die wichtigsten Eisenerze sind folgende:

1) Magneteisenstein (Fe_3O_4), das reichste Eisenerz (gegen 72 Proc. Eisen), findet sich in Norwegen und Schweden, Russland, Sachsen, Algier u. s. w. im krystallinischen Schiefergebirge. Der Magneteisenstein ist kenntlich an seinem schwarzen Strich.

2) Rotheisenerz und der Eisenglanz (Fe_2O_3) mit 69 Proc. Eisen. Der Rotheisenstein, die derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxydes, findet sich in Gängen und Lagern im älteren Gebirge und heisst nach seinen physikalischen Eigenschaften Glaskopf (Blutstein), Eisenrahm, Eisenocker. Mit Kieselsäure gemengt heisst der Rotheisenstein Kieseleisenstein, mit Thon gemengt der rothe Thoneisenstein, mit Kalkverbindungen gemengt Minette. Eisenglanz ist krystallisirtes Eisenoxyd (Insel Elba). Alle Rotheisenerze besitzen eine mehr oder minder ausgeprägte rothe Farbe und stets einen rothen Strich.

3) Spatheisenstein (Eisenspath, Stahlstein) ($FeCO_3$), enthält fast immer grössere oder geringere Mengen von Mangancarbonat, findet sich im Siegenerland mit dem berühmten Müsener Stahlberg, in Steiermark (Erzberg) und in Kärnthen. Das kugelige, nierenförmige Eisencarbonat heisst Sphärosiderit. Ausserdem führt er in seinen verschiedenen Zuständen die Namen Kohleeisenstein, Flinz, Blackband (mit 35 bis 40 Proc. Eisen). Letzteres ist ein Gemenge von Spatheisenstein mit Kohle und Schieferthon, flötzartig in den oberen Gebilden der Steinkohlenformation (Westfalen) abgelagert. Der Thoneisenstein oder Clayband, besonders in England, Westfalen, Schlesien, ist ein inniges Gemenge von Spatheisenstein mit Thonmineralien.

4) Aus dem Spatheisenstein entstehen durch die Einwirkung von Luft und von kohlensäurehaltigem Wasser als secundäre Producte die Brauneisenerze ($H_2Fe_2O_4$ bis $H_6Fe_2O_6$).

5) Bohnerz, kugelige Körner meist mit concentrisch schaliger Absonderung, ein häufig in Deutschland (Ilseder Hütte, Kandern in Baden, Aalen und Wasseralfingen in Württemberg) vorkommendes Eisenerz.

6) Der Raseneisenstein (Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, Limonit, Seeerz) findet sich im Alluvium in der norddeutschen Ebene u. s. w. in knolligen oder schlammartigen Massen von brauner oder schwarzer Farbe vor und besteht aus Eisenoxyd- und -oxydulhydrat, Manganoxyd, Phosphorsäure, organischen Bestandtheilen und Sand.

7) Franklinit (Fe_2O_3 [ZnO, MnO], mit 45 Proc. Eisen, 21 Proc. Zink und 9 Proc. Mangan) wird in den Vereinigten Staaten Nordamerikas (New-Jersey) als Eisenerz verwendet, zugleich wird auch Zink daraus gewonnen.

Deutschland förderte im Jahre 1897 15 448 212 t Eisenerze im Werthe von 60 Millionen Mark.

Die wesentlich aus Eisenoxyd bestehenden Schwefelkies- oder Pyritabbrände (*Blue Billy*) der Schwefelsäurefabriken werden, nachdem ihr etwaiger Kupfer-, Zink- und Silbergehalt auf nassem Wege entfernt, ebenfalls auf Roheisen verschmolzen, nachdem sie vorher vortheilhaft mit Kalk u. dgl. zu Steinen geformt sind (J. 1893, 222; 1894, 168 u. 1895, 142).

1) Herstellung von Roheisen.

In früheren Zeiten, jetzt nur noch sehr spärlich in einigen Gegenden, war die direkte Darstellung des Eisens (Stab- oder Schmiedeisen) aus den Erzen durch die sogenannte Rennarbeit oder Luppenfrischerei üblich; die Rennarbeit lieferte zwar ein vorzüglich reines und zähes Stabeisen, gestattet jedoch nur eine geringe Ausdehnung der Fabrikation und eine sehr unvollkommene Benutzung der Erze.

---

1) Die mechanische Verarbeitung der Metalle findet sich ausführlich beschrieben in Herm. Fischer: Handbuch der mechanischen Technologie (Leipzig 1888).

2) Vgl. B. Kerl: Grundriss der Eisenhüttenkunde (Leipzig 1875); H. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896).

Das Rösten der Eisenerze in Haufen, in Stadeln oder in besonderen Röstöfen hat zum Zweck, Wasser und Kohlensäure zu entfernen: $6FeCO_3 = Fe_6O_7 + CO + 5CO_2$; bei Luftzutritt: $2FeCO_3 + O = Fe_2O_3 + 2CO_2$.

Für Stückerze verwendet man Schachtöfen (Fig. 148), zuweilen mit Gasfeuerung (J. 1896, 125), für Erzklein mit nach Art der Hasenclever'schen Oefen verlaufenden Zickzackraum. Bewährt hat sich ferner der Colby'sche Röstofen mit ringförmigem Raum *D* (Fig. 149), in welchen das Erz gebracht wird. Das Gas wird durch ein langes Rohr *K* in den Kanal *A* geführt, und tritt aus diesem durch mehrere Oeffnungen in die ringförmige Kammer *C*, wo es mit der nöthigen Menge Luft gemischt

Fig. 148.

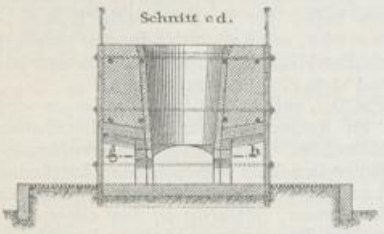


Fig. 149.

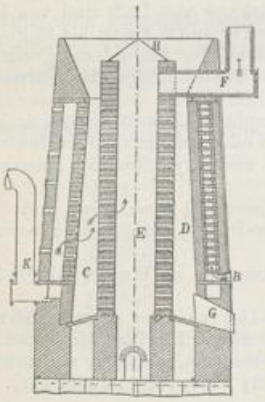
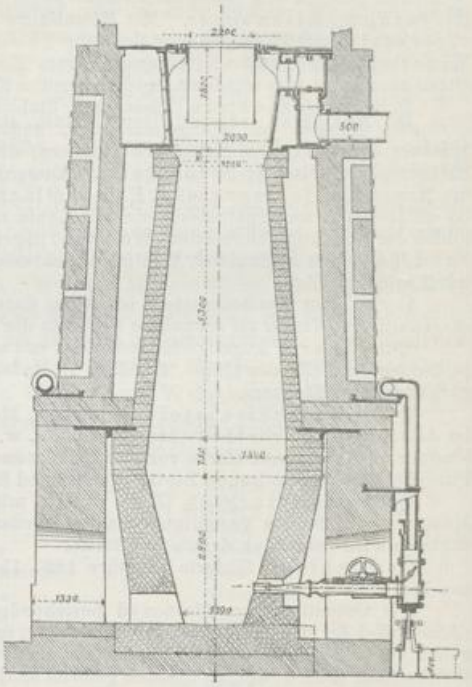


Fig. 150.



und verbrannt wird. Die Gase gehen, wie die Pfeile zeigen, durch den Ofenschacht in den mittlen Schacht *E* und sodann in den Schornstein *F*. Das Erz ist einem beständigen Strome brennender Gase ausgesetzt, welche mit den Röstgasen durch den Schornstein *F* schnell weggesogen werden.

Die Erze werden meist mit Zuschlägen gemengt, welche mit der Gangart eine leichtflüssige Schlacke bilden. Mangelt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, mangelt es, wie gewöhnlich an Basen, so setzt man Kalkstein oder gebrannten Kalk (J. 1894, 169; 1890, 276; 1898, 130) hinzu.

Das Schmelzen der Eisenerze geschieht unter Zusatz von Koks oder Holzkohlen in Hochöfen (oder Hohöfen). Einen bewährten Holzkohlenhochofen zeigt Fig. 150 (J. 1896, 126).

Weitaus am meisten Eisen wird jetzt aber mit Hilfe von Koks gewonnen[1]). Die erforderliche Gebläseluft wird jetzt allgemein mit brennenden Hochofengasen vorgewärmt. Welchen Einfluss die Erhöhung der Windtemperatur auf den Brennstoffverbrauch und Leistung des Ofens hat, zeigt folgende Zusammenstellung; der Zusatz von Rotheisenstein (purple ore) diente zur Dichtung des Trichters:

Wind-Temperatur	Production für die Woche	Beschickung für die Tonne Roheisen				Siliciumgehalt im Roheisen
		Koks	Kalkstein	Gerösteter Eisenstein	Rotheisenstein	
532°	406 t	1209 k	584 k	2398 k	18 k	2,4 Proc.
631	415	1179	584	2408	18	2,6
702	456	1169	616	2408	18	2,5
722	568	1157	618	2400	18	2,5
760	465	1132	620	2388	18	2,6

Die Winderhitzungsapparate für Hochöfen lassen sich eintheilen in aus Stein gebaute Apparate, bei welchen derselbe Raum für Wind und Heizgas dient, mit wechselndem Betriebe, und in aus Eisen gebaute zweiräumige Apparate mit ununterbrochenem Betriebe. Die steinernen Apparate vertragen höhere Temperatur, bedürfen dagegen grösserer Heizflächen, um beim Wechsel geringere Temperaturschwankungen zu geben; sie sind in Folge dessen theurer in der Anlage; dagegen sind ihre Unterhaltungskosten gering, während wegen des Wechsels zuverlässige Wärter erforderlich sind. Bei den eisernen Apparaten ist die Windtemperatur begrenzt (bis zum Erweichen des angewendeten Gusseisens), die Anlagekosten sind geringer; theurer ist die Unterhaltung, leichter die Bedienung und Reinigung. Wegen der geringeren Temperaturen des Gebläsewindes sind die eisernen Winderhitzer jetzt fast überall durch steinerne ersetzt.

Der Whitwell'sche steinerne Winderhitzer hat mehrere Zwischenwände. Der amerikanische Winderhitzer hat ringförmige Feuerzüge (J. 1893, 223).

Bei dem Winderhitzer von Macco treten die Hochofengase durch den Kanal *a* (Fig. 151 u. 152 S. 166) ein, gehen in der Abtheilung *b* des Apparates in die Höhe, treten bei c in den nächsten gitterartig ausgesetzten Theil *d*, ziehen in demselben nach unten,

1) Der erste Kokshochofen in Deutschland wurde am 21. Sept. 1796 angeblasen. Der zweite und der dritte Kokshochofen in Deutschland wurden 1802 auf der damals fiscalischen Königshütte in Oberschlesien in Betrieb gesetzt, der vierte 1805 auf der Hohenlohehütte, der fünfte auf der Antonienhütte 1808 gebaut, aber erst 1820 in Betrieb genommen. Der sechste Kokshochofen wurde 1809 in Königshütte erbaut, ein siebenter ebendaselbst 1821. In Rheinland-Westfalen, wo die Eisenindustrie schon Jahrhunderte geblüht hatte, wurden die ersten Versuche, Roheisen mit Koks darzustellen, im J. 1790 auf der Gutehoffnungshütte bei Sterkrade von Eversmann angestellt; der Ofen konnte aber nicht in Hitze erhalten werden. Noch im J. 1833 konnte auf dieser Hütte, obwohl sie schon warmen Wind anwendete, mit Koks kein brauchbares Eisen erzeugt werden, und selbst im Anfange der 40er Jahre wurden dort erst 12 Proc. Kokszusatz im Hochofen verwandt. Noch 1837 wurden 90,4 Proc. des gesammten Roheisens in Preussen mit Holzkohlen, 0,8 Proc. mit gemischtem Brennstoff und nur 8,8 Proc. mit Koks erzeugt; dagegen wurden schon 31,8 Proc. der gesammten Stabeisenerzeugung mit Steinkohlen gewonnen. Im Saarbezirk wurde dann 1840 in Geislautern, 1841 auf der Rheinböllerner und 1842 auf der Neunkirchener Hütte der Hochofenbetrieb ausschliesslich mit Koks eingeführt. Der erste lediglich mit Koks betriebene Hochofen in Westfalen war der jetzt nicht mehr bestehende Truppacher Ofen bei Siegen, der 1847 gezwungen wurde, zum Koksbetriebe überzugehen. Im Ruhrbezirk wurde der erste Kokshochofen 1848 auf der Friedrich-Wilhelmshütte in Mülheim a. d. R. gebaut und 1850 in Betrieb gesetzt. Im J. 1851 folgte ein Hochofen in Borbeck. Seitdem sind in Deutschland nur noch Kokshochöfen gebaut (J. 1896, 130).

um sich in der unteren Kammer *e* wieder zu vereinigen. Von da treten die Gase in die zweite gitterförmige Abtheilung *f*, in welcher sie nach oben ziehen, um alsdann durch die Oeffnungen *g* in die letzte Abtheilung *h* des Apparates zu gelangen, nach unten zu ziehen und durch die Oeffnung *i* in den Schornstein zu entweichen. Sowohl gleich nach dem Eintritte in den Apparat im unteren Theile der Abtheilung *b*, als auch in der unteren mittleren Abtheilung *e* wird den Gasen erwärmte Luft zugeführt, um dieselben vollständig zu verbrennen. Der zu erwärmende Wind macht den umgekehrten Weg. Durch die Anwendung der mittleren Abtheilungen *d* und *f* wird eine grosse Heizfläche hergestellt und eine hohe Temperatur des zu erwärmenden Windes hervorgebracht.

Fig. 151.

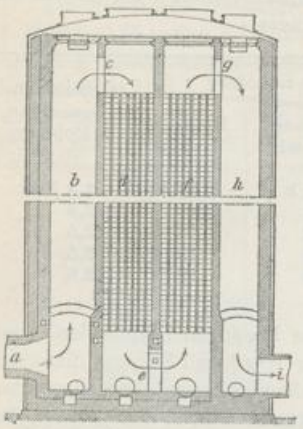
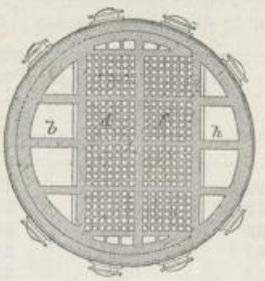


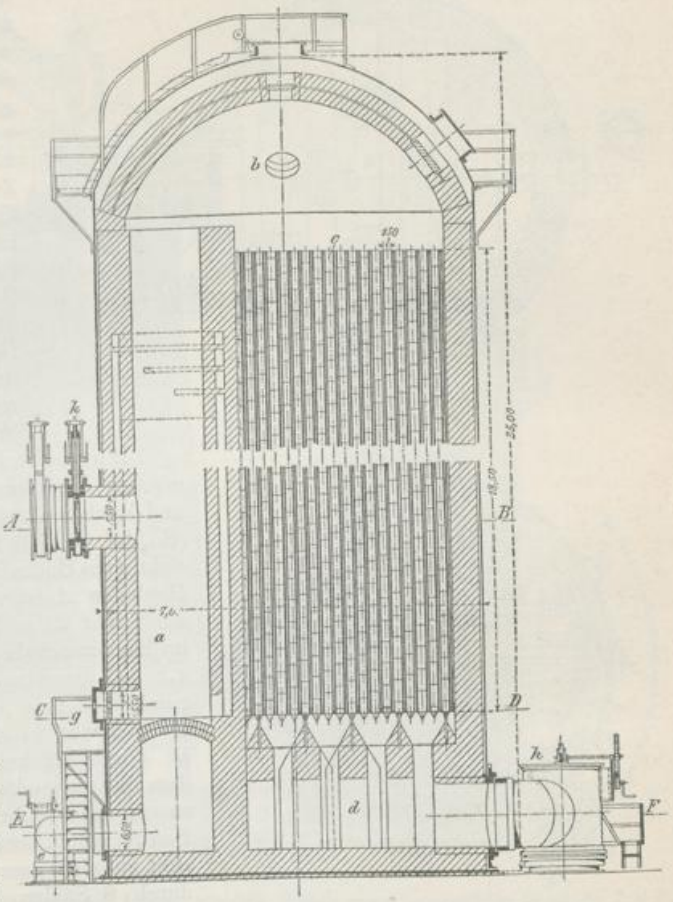
Fig. 152.



Gehören zu einem Hochofen vier betriebsbereite Winderhitzer, so stehen gleichzeitig drei im Feuer und einer unter Wind; jeder wird in 24 Stunden 4mal $4^1/_2$ Stunden geheizt und dient 4mal $1^1/_2$ Stunden zur Winderwärmung. Abgesehen von Unregelmässigkeiten hat man also 72 Heizstunden und 24 Blasestunden, insgesammt 96 Winderhitzer-Betriebsstunden. — Der Winderhitzer wird durch Verbrennen von Gichtgas mit vorgewärmter Luft geheizt. Das Gas tritt aus dem Gaskanal durch ein Ventil *e* (Fig. 153 bis 155) in eine Kammer unter dem Verbrennungsschachte und von da durch 6 Schlitze in den letzteren. Die Verbrennungsluft wird vorn über dem Gasventil durch zwei stellbare Oeffnungen *f* eingesaugt, steigt durch 6 Kanäle in der vorderen Wand des Verbrennungsschachtes in die Höhe, fällt durch 7 Kanäle in der Rückwand wieder nach unten, wird so auf 250 bis 300° vorgewärmt und tritt durch 7 Schlitze über dem Brenner in den Schacht; hier mischt sie sich mit dem von unten kommenden Gase und verbrennt es im Schacht und in der Kuppel *b* vollständig. Der Brenner ist von aussen durch ein Fahrloch *g* mit Deckel, in welchem eine Anstecköffnung und ein Schauloch angebracht sind, zugänglich. Das heisse Verbrennungsgas streicht von oben nach unten durch die Besatzrohre des Wärmespeichers, gibt vornehmlich hier seine Wärme ab und verlässt die Kammer *d* durch ein Ventil *h* nach dem Rauchkanal und dem Schornstein. Gasventil *e* und Rauchventil *h* sind schwenkbar eingerichtet. Während des Heizens sind Gas- und Rauchloch offen, die Ventilgehäuse beigeschwenkt und die Ventile geöffnet. Nachdem der Wärmespeicher in beabsichtigter Weise mit Wärme gesättigt, werden beide Ventile geschlossen, die Gehäuse abgeschwenkt und alle Oeffnungen für Gas, Rauch, Luft u. s. w. durch starke Platten dicht gegen den Gebläsedruck geschlossen. Nunmehr werden die Kaltwindschieber *i* und der Heisswindschieber *k* geöffnet und der Wind bläst entgegen dem vorherigen Feuergange durch den Winderhitzer. Der heisse Wind tritt über dem Brenner aus. Der nächst dem Mantel sitzende Heisswindschieber wird gewöhnlich gebraucht, der andere nur geschlossen, wenn die Schieberplatte des ersteren ausgewechselt werden soll. Diese Schieberplatte, die der hohen Wärme des Heizraumes ausgesetzt ist, besteht aus einem Ring von Stahlguss, dessen Oeffnung nach aussen durch eine starke flusseiserne Platte abgeschlossen ist, welche vorne durch eine Scharmotteplatte geschützt wird. Die erzielte Windwärme nimmt

natürlich während des $1^1/_2$stündigen Blasens um etwa 70° ab; sie beträgt beim Beginn des Blasens durchschnittlich 910°, beim Schluss 840°, am Winderhitzer gemessen. Nach $1^1/_2$stündigem Blasen kommt Winderhitzer Nr. 2 an die Reihe; die Windschieber von Nr. 1 werden geschlossen, und es wird ein Abblaseventil geöffnet, um die Spannung auf die äussere herabzuziehen, bevor wieder geheizt werden kann. Der Windverlust beim Abblasen ist gering, selbst bei hochgepresstem Winde. — Der Besatz des Wärmespeichers besteht aus innen runden, aussen sechskantigen Rohren von 150 mm lichter Weite und 30 mm kleinster Wandstärke, die sich nicht leicht verstopfen und sich gut reinigen lassen. Die Rohre sind mit versetzten Lagerfugen eingebaut, so dass sie sich nicht seitlich gegen einander verschieben können. Der Rost zum Tragen der Besatzrohre ist aus feuerfesten Platten von 86 mm Dicke und 60 cm Höhe gebildet, die an den Aufsitzflächen der Rohre muschelig aufgefasst sind. Er ruht auf einem Unterbau von gemauerten Bogen und Pfeilern; das Abfallen von Staub wird über den Tragbogen durch stark geneigte Dachflächen befördert. — Dieser Winderhitzer hat 4900 qm Heizfläche, im Wärmespeicher allein 4500 qm, und 400 t Heizmasse. Die grössere Heizmasse gegenüber dem Besatz mit gewöhnlichen Steinen ergibt sich bei diesen Rohren von selbst, weil sie mit einer geringeren Wandstärke nicht gut hergestellt werden können. — Die Gichtgase der Hochöfen führen, selbst bei so vollkommener Reinigung, wie sie im Grossen eben ausführbar ist, immer Staub mit sich, der meistens aus Kalk und Metalloxyden besteht. Der grösste Theil dieses feinen Staubes scheidet sich im Augenblick der Verbrennung des Gases aus. Alle Theile der Zustellung des Winderhitzers, die bei hoher Hitze mit dem Gichtstaube in Berührung kommen, müssen daher aus Stoff bestehen, der nicht allein an sich feuerfest, sondern auch widerstands-

Fig. 153.



fähig gegen basischen Angriff ist. Der Schacht, die Kuppel, die oberen 3 m des Mantels, die Rostbalken des Unterbaues und der ganze Besatz werden aus sog. Ganzscharmott mit etwa 34 Proc. Thonerde, alles übrige feuerfeste Mauerwerk wird aus Halbscharmott mit 22 Proc. Thonerde und weniger ausgeführt. Ein solcher vollständig ausgerüsteter Winderhitzer von 7 m Durchmesser und 25 m Höhe kostet zur Zeit in Lothringen ohne Grundmauerwerk, Rohrleitungen, Gas- und Rauchkanäle 52 000 Mk. Braune (J. 1898, 131) würde heute zu einem Hochofen von 150 t täglicher Erzeugung an Thomaseisen 5 Stück solcher Winderhitzer anlegen.

Fig. 154.

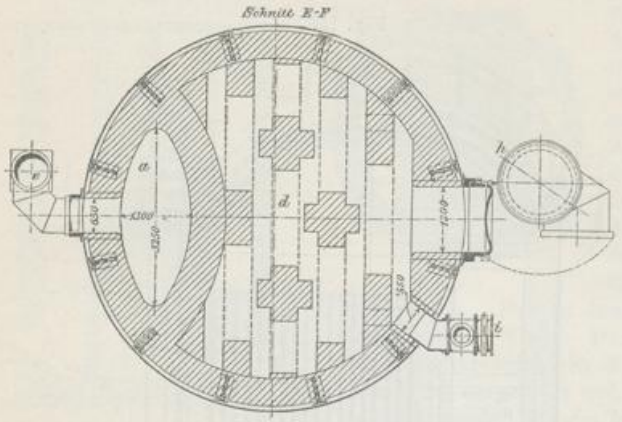
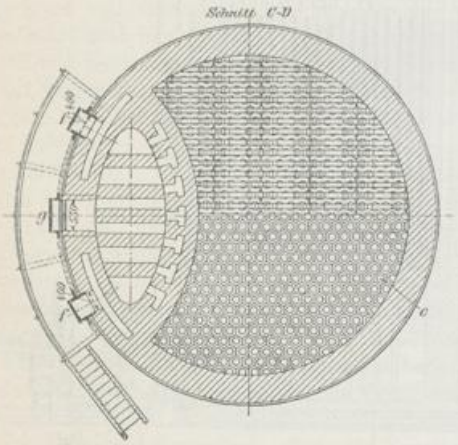


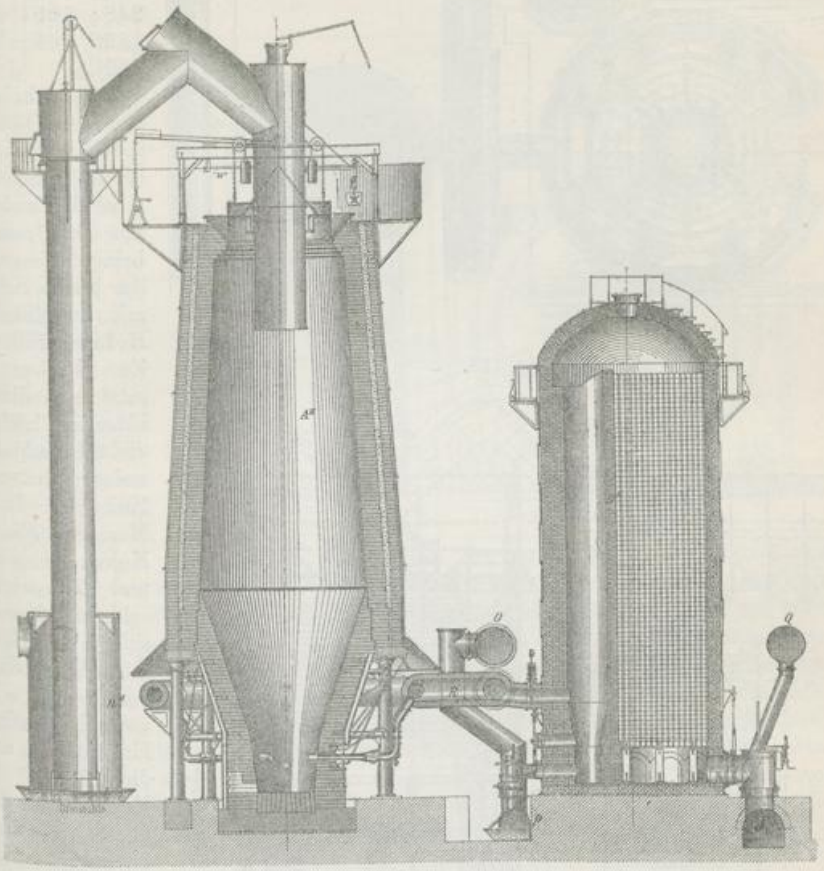
Fig. 155.



Hochofenbetrieb. Die zweckmässige Verbindung von Winderhitzer und Hochofen zeigen Fig. 156 und 157 (S. 169 u. 170) in Schnitt und Draufsicht eines Hochofens in Rümlingen. Der Hochofen *A* ist von der Herdsohle bis zur Gicht 21 m hoch, die Schachtweite im Kohlensack beträgt 6 m, an der Gicht 4,5 m, der Rauminhalt beträgt somit rund 400 cbm. Der mit Kern- und Rauhschacht versehene Hochofenmantel ist durch Winkeleisen derart versteift, dass die eine oder andere Platte durchrosten kann, ohne die Sicherheit des Bauwerkes zu beeinträchtigen. Derselbe ruht auf einer gusseisernen Platte, welche durch 8 Säulen getragen wird. Das 2,2 m hohe Gestell und die 5,3 m hohe Rast sind durch schmiedeiserne Binderinge gebunden. Die in den Fülltrichter geschafften Erze und Koks rutschen beim Heben der mit Gegengewichten versehenen Glocke in den Ofenschacht. Die Hochofengase entweichen durch das 1,8 m weite Mittelrohr, fallen dann in den lothrechten Gasreiniger *n* von 3 m Durchmesser und 7 m Höhe, wo sie den grössten Theil des mitgerissenen Staubes absetzen, und treten dann in das 1,5 m weite wagrechte Rohr. Ein Theil der Gase wird zu den Dampfkesseln geführt, der Rest durch das sog. Schneckenrohr *p* (um den Staub völlig abzuscheiden) in die 3 Cowper'schen Winderhitzer, um sie in dem Schachte *D* zu verbrennen; die Verbrennungsgase entweichen durch Kanal *S* zum Schornstein. Ist das Mauerwerk genügend erhitzt, so wird umgesteuert, die von den Gebläsemaschinen

durch Rohr Q zugeführte Pressluft macht den umgekehrten Weg, tritt in das, durch 0,25 m dicke Ausmauerung gegen Wärmeverlust möglichst geschützte Rohr R und wird durch das den Ofen umfassende weite Rohr den 4 mit Wasserkühlung versehenen

Fig. 156.



Düsen zugeführt. Schlacke und Eisen werden durch zwei gegenüberliegende Lürmann'sche Schlackenformen abgelassen.

Eisenwerk „Kraft", an der Oder, 10 km von Stettin, welches am 6. Aug. 1897 in Betrieb kam, enthält 2 Hochöfen mit je 4 Winderhitzern und einem Gasreiniger und eine ausgedehnte Koksofenlage mit Gewinnung von Theer und Ammoniak. Jeder Ofen (Fig. 158 u. 159 S. 170 u. 171) hat 6 Wind- und 2 Schlackenformen. In der Rast bis hinab zu den Windformen sind Kühlplatten eingebaut. Das Gestell und die Rast sind nicht gepanzert. Der Schacht ist durch Stahlbänder verankert. Als Gasfang ist die Langen'sche Glocke mit Centralrohr gewählt. Die Gasreiniger sind eiserne Kasten von 6,6 m Breite, 12,6 m Länge und 18 m Höhe, die durch Zwischenwände in 6 Kammern getheilt sind, in denen die Gase sich auf- und abbewegen. Der Gichtstaub fällt in einen Wasserkasten, aus dem er durch Kratzen herausgeholt werden kann.

Fig. 157.

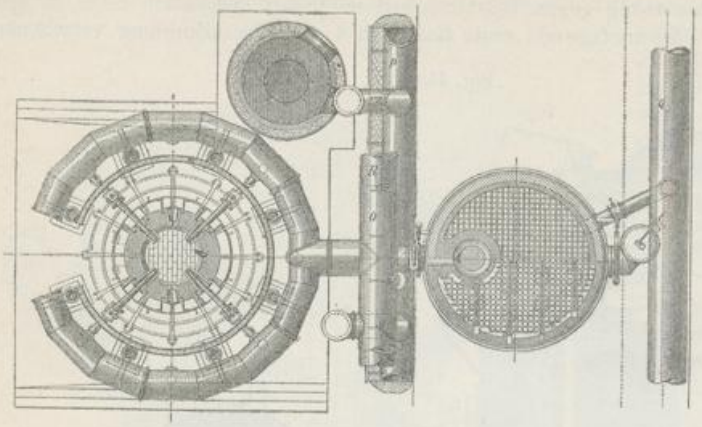
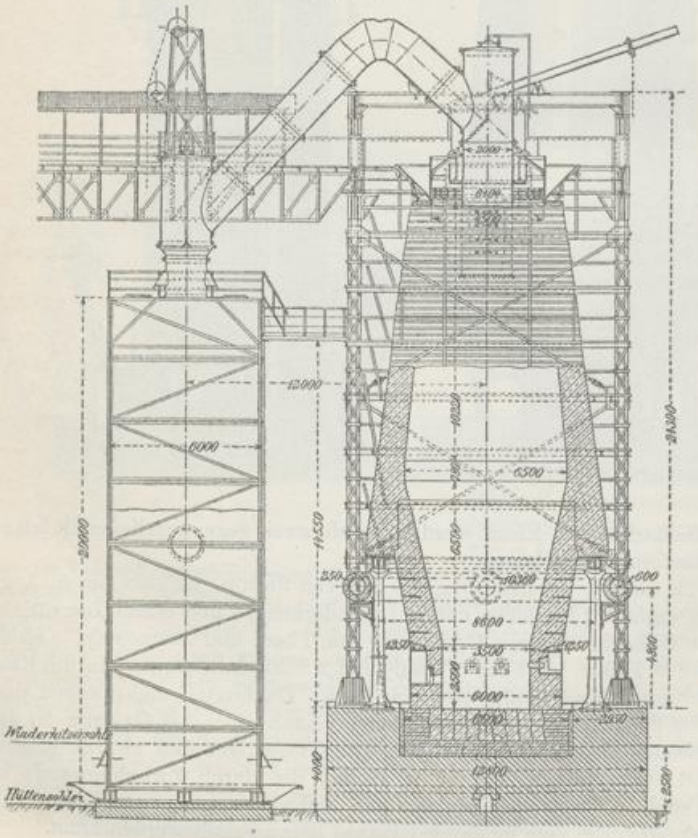


Fig. 158.

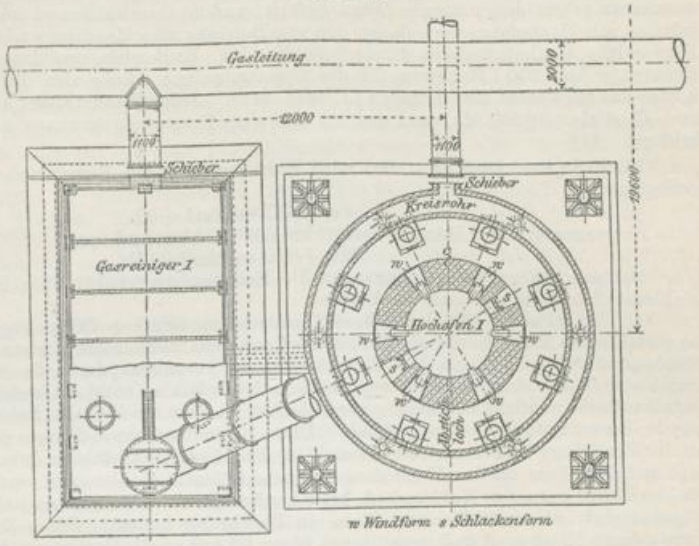


Neuerdings wird das Hochofengestell auch wohl mit Kocksziegeln ausgesetzt (J. 1890, 248; 1891, 163; 1892, 169; 1893, 227).

Man heizt zuerst den Ofen an, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf den Brennstoff bringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Koks gefüllt ist. Zu gleicher Zeit setzt man die Gebläse in Thätigkeit und trägt schichtenweise Erz und Koks ein. In dem Maasse, als die Koks verbrennen, und Erze und Zuschlag schmelzen, sinken die Schichten allmählich nieder. Bei einem normalen Gang des Hochofens sollen die Erze beim Herabsinken durch den Schacht in den oberen Räumen die Feuchtigkeit, etwas tiefer das Hydratwasser und noch tiefer ihren etwaigen Gehalt an Kohlensäure verlieren. Bei geregeltem Gange muss die Temperatur der aufsteigenden Verbrennungsproducte hinreichen, um das zu bewirken, es soll

aber nicht auf Kosten des beigeschichteten Brennstoffes geschehen. Die so vorbereiteten Erze treten etwa auf halber Schachthöhe in den Reductionsraum. In diesem soll die Temperatur nicht höher steigen, als es zu der Reduction der Metalloxyde erforderlich ist; die Reduction soll nur durch die aufsteigenden Gase bewirkt werden. Diese Arbeit wird um so vortheilhafter erzielt, je mehr die Gase die Erze durchdringen können; dann werden sie bis zum Kerne reducirt und schwammartig, ohne dass eine Verfrittung einzelner Theilchen eintritt, in die unteren Rast- und Gestellräume einrücken. So vorbereitet sollen die Erze in die Kohlungszone treten und durch den in den Gasen enthaltenen Kohlenstoff gekohlt werden. Das mag dann in den obersten Theilen der Rast vor sich gehen; erst in den untersten Rasttheilen soll die Temperatur so hoch steigen, dass die Kalksteinzuschläge ihre CO_2 abgeben. Die Bildung der Schlacke soll erst in der unteren Rastregion beginnen und die eigentliche Schmelzung der Beschickung, d. h. die Trennung des Metalls von den Silicaten soll sich erst in den Gestellräumen über den Formen bewerkstelligen. Dort und bis in die untersten Stellen des Rast hinein soll dann auch die eigentliche, hohe Schmelzhitze ergänzende Verbrennung der Kokes stattfinden. Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf dem Eisen schwimmen die geschmolzenen Schlacken, welche man abfliessen lässt. Das flüssige Eisen wird durch das Einstossen der Verstopfung der Abstichöffnung zeitweilig abgestochen, wobei es durch einen schon vorher im Sande vor dem Ofen gemachten Ablassgraben nach den Formen geleitet wird. Während des Abstechens sind die Gebläse in Ruhe.

Fig. 159.



Für die Baukosten einer neuen Hochofenanlage in Rheinland und Westfalen würden nach Lürmann folgende Verhältnisse maassgebend sein. Für 1 t Roheisen werden 2200 k Erze mit einem Ausbringen von 45 Proc., mit einem Zuschlag von 40 Proc. oder 880 k Kalkstein, zusammen also 3080 k Möller gebraucht; das Ausbringen aus dem Möller beträgt 32,4 Proc.; der Koksverbrauch 1000 k; so dass auf 100 k Koks 308 k Möller kommen. Die Einrichtungen genügen zur Erzeugung von 300 t Roheisen täglich. Die Anlage besteht aus zwei Hochöfen von 21 m Höhe, 6 m Weite im Kohlensack, 3,3 m im Gestell und 4,5 m an der Gicht. Die Hochöfen sollen mit besonderem schmiedeisernen Gerüst, zur Unterstützung der Gicht, des Gasfangs und der Gasableitung versehen werden. Jeder Hochofen soll eine ganz in Eisen ausgeführte Giesshalle von 400 qm Grundfläche bekommen. Für die zwei Hochöfen sollen 7 steinerne Winderhitzer von 20 m Höhe bis zur Spitze der Kuppel und von 6 m Weite gebaut werden; ein zugehöriger Schornstein wird 60 m Höhe und 2,5 m obere lichte Weite bekommen. Jeder Ofen enthält einen besonderen Förderthurm aus Eisen mit einer Aufzugmaschine. Für

die Anlage sind Vorrathsräume für Eisensteine, Kalksteine und Koks vorgesehen, in welche die ankommenden Eisenbahnwagen direct entladen werden können. Aus diesen Vorrathsäumen können die Materialien in die Gichtwagen ohne Aufwendung besonderer Arbeitskraft abgezogen werden. Diese Vorrathsräume sind 200 m lang, 20 m breit, 10 m hoch und enthalten 25 Einzelräume von 650 cbm oder mindestens 975 t Inhalt, so dass im Ganzen 16 250 cbm oder mindestens 24 375 t Materialien in Abzughöhe der Gichtwagen gelagert werden können. Drei Gebläsemaschinen sollen den nöthigen Wind liefern, und 30 Cornwallkessel mit je 100 qm Heizfläche würden, mit Hochofengasen geheizt, den zum Betriebe aller Maschinen nöthigen Dampf erzeugen. Eine solche Hochofenanlage würde 1 800 000 Mk. Baukosten veranlassen. Bei der täglichen Erzeugung von 300 t Roheisen für die Gesammtanlage würde also die Einheitszahl der Baukosten auf die t 6000 Mk. betragen (J. 1887, 315). Jeder Winderhitzer kostet also in Rheinland und Westfalen 30 500 Mk. und auf 1 t täglicher Erzeugung kommen nur 750 Mk. für Winderhitzer.

Nach Särnström (J. 1893) wird Kohlenoxyd durch Eisenschwamm bei etwa 500° zerlegt nach

$$Fe + CO = FeO + C.$$

Schwammförmiges Mangan zerlegt bei 400° Kohlenoxyd nach

$$Mn + CO = MnO + C.$$

Bei sehr hohen Temperaturen ist die Reaction umgekehrt. Im Hochofen erfolgt die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel

$$2FeO + CO = Fe_2O_3 + C \text{ oder besser } 3FeO + CO = Fe_3O_4 + C,$$

da metallisches Eisen in diesem Theile des Hochofens noch nicht vorhanden sein kann. Diese Kohlenstoffausscheidung in den Hochofensteinen veranlasst deren Zerstörung. Sie wird dadurch eingeleitet, dass der verwendete Thon Schwefelkies enthielt, welcher beim Brennen der Scharmottesteine nicht vollständig verschlackte, so dass ein Rest des Schwefelkieses, des Eisenoxyds, Eisenoxydoxyduls zurückblieb. Diese Reste des Schwefelkieses geben die Veranlassung zu der Zerstörung der feuerfesten Steine in den Hochofenschächten durch den Kohlenstoff, der sich auf denselben aus den Hochofengasen ausscheidet. Kohlenoxyd zerfällt in Kohlenstoff und Kohlensäure, wenn das Kohlenoxyd, bei einer Temperatur von 300 bis 400°, mit Eisenoxyd, oder Eisenoxydul, oder metallischem Eisen in Berührung kommt. Diese Zersetzung des Kohlenoxyds durch Eisenoxyd und metallisches Eisen ist nur an die Gegenwart dieser Stoffe, nicht aber an die Zeit gebunden. Wenn deshalb diese Stoffe bei der passenden Temperatur zusammentreffen, dann findet eine Ausscheidung von Kohlenstoff statt, und diese dauert so lange, als diese Stoffe und die Temperatur vorhanden sind, unter Umständen also jahrelang. Der ausgeschiedene Kohlenstoff umgibt zunächst die seine Ausscheidung veranlassenden eisenhaltigen Theilchen in einer dünnen Schicht. Diese Schicht wird in dem Maasse dicker, als sich fernerer Kohlenstoff auf den eisenhaltigen Theilchen abscheidet. Der ausgeschiedene Kohlenstoff nimmt dabei seinen Platz ein, unbekümmert um die Kräfte, welche ihn daran zu hindern suchen. Die Kräfte sind im vorliegenden Falle die Festigkeit und das Gewicht der feuerfesten Steine. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wächst an und zersprengt in dem Maasse, wie er sich ausscheidet, das Gefüge des feuerfesten Steines (J. 1898, 136).

Wärmeverhältnisse des Hochofenbetriebes[1]). Nach Dürre darf man beim Hochofenbetriebe nicht an eine Vertheilung der Wärme auf einzelne Zonen des Hochofens denken. Die Beschickung drückt sich nach der Achse der Schmelzsäule, die Gasströme nach dem Rande, so dass hier die Reactionen rascher vor sich gehen als in der Mitte. Wärme wird verbraucht

1. Zur Wasserverdampfung und für die abziehenden Gase. Die Gasproben sind erst da zu nehmen, wo die Gase bereits gemischt sind (vgl. J. 1882, 57). Für das verdampfte Wasser genügt es nicht 637 w zu rechnen, vielmehr

$$W = 606{,}5 + 0{,}305\,(100) + 0{,}48\,(t - 100).$$

Für die übrigen Gase ist die Berechnung in bekannter Weise (S. 57) auszuführen. Ueber die Menge des Gichtstaubes liegen noch wenig zuverlässige Angaben vor. Man wird keinen zu grossen Fehler begehen, wenn man als spec. Wärme die für poröse feuerfeste Steine und Ziegel festgesetzte Ziffer, welche ungefähr = 0,22 beträgt, einsetzt und mit der Gastemperatur und der Staubmenge multiplicirt. Für 5 Proc. Staub, also 50 k für die t und 100° Gastemperatur würde die Wärmemenge schon $50 \times 400 \times 0{,}22 = 4400$ w für die t Roheisenproduction

1) J. 1882, 43, 59 u. 69; 1883, 79; 1884, 69; 1885, 28; 1886, 54 u. 64; 1889, 215; 1890, 268; 1892, 154; 1894, 169.

ausmachen. Für heissen Gang, also 10 Proc. Staub und 600° Gastemperatur ergeben sich $100 \times 600 \times 0{,}22 = 13\,200$ w.

2. Die Kohlensäureentwickelung aus den Carbonaten der Erze und der Zuschläge absorbirt eine ganz erhebliche Wärmemenge. Bei sehr hohen Kalkzusätzen, wie sie z. B. bei der Herstellung von Giessereiroheisen gegeben zu werden pflegen, reicht wahrscheinlich die Kohlensäureentwickelung bis in das Bereich des eigentlichen Schmelzens herunter und es werden vielleicht die letzten Spuren des flüchtigen Bestandtheiles der Carbonate durch die in der Schlackenbildung bereits thätige Kieselsäure beseitigt. Rückt durch irgend welche Störung das Feuer herunter, sinken die Zonen gleicher Temperaturen nach dem Boden zu, so können sehr rasch sich innerhalb der Schmelzzone gefährliche Ansammlungen unzersetzter Carbonate bilden, welche zu ernsten Versetzungen führen. Nach Favre und Silbermann sind 373,5 w für 1 k Carbonat erforderlich. Wenn 1 k Carbonat zu seiner Zerlegung 353,5 w gebraucht, so sind dieselben 373,5 w auch für die 0,44 Th. Kohlensäure oder die 0,56 Th. Kalk als Zersetzungswärme zu rechnen. Daraus entstehen für je 1 k Kalk oder Kohlensäure die Wärmeaufwände: $(100 \times 373{,}5) : 56$, beziehungsweise $(100 \times 373{,}5) : 44$. Kalkstein, der gebrannt werden soll, absorbirt 373,5 w. Damit diese Absorption eine dauernde und vollständige sei, muss vorausgesetzt werden, dass der Kalkstein sich bis zur Vollendung des Brennens in einer Temperatur befinde, welche der Aufnahme jener Wärmemenge durch den Kalk entspricht. Diese Temperatur dürfte sich ungefähr ausdrücken durch die Gleichung: $373{,}5 : (1 \times 0{,}21) = 1783°$.

In der stillschweigenden Voraussetzung, dass den Zersetzungsproducten eine Wärmemenge von 373,5 w verblieben sei, wurde eine Beziehung $373{,}5 : (0{,}56 \times 0{,}22 + 0{,}44 \times 0{,}216) = 373{,}5 : 0{,}21824 =$ rund 1700° aufgestellt. Dem gebrannten Kalk wurde eine Wärmecapacität von 0,22 gegeben, da man es doch dabei mit einem porösen Product zu thun hat. Dürre meint, dass die Austreibung der Kohlensäure im Hochofen, wenn sie auch bei 800° beginnt, zu ihrem vollständigen Abschluss einer Temperatur von etwa 1700° bedarf, und dass in Folge dessen die vollständige Zersetzung des Carbonates in der Zone blendendster Weissglut stattfinden wird. Da die Temperaturen der Gasströme in der Schmelzsäule sehr verschiedene sind, so dürfte die Zersetzung der kohlensauren Salze der Beschickung höchst wahrscheinlich ziemlich weit an die Schmelzzone herabreichen, besonders bei den in der Mitte der Säule herabsinkenden Beschickungsmaterialien. — Durch Verwendung von gebranntem Kalk statt Kalkstein im Hochofen wird an Brennstoff gespart (vgl. S. 164).

3. Reductionsvorgänge. Von den Eisenverbindungen ist das Magnetoxyd Fe_2O_3 am wichtigsten. Hierfür muss eine Reductionswärme von nur 1648 w statt der von Gruner für Eisenoxyd in Anschlag gebrachten 1887 w (Mittelwerth) benutzt werden; der Wärmeaufwand ist für die Eiseneinheit jedenfalls geringer. Für die Einheit Sauerstoff ist der von Gruner festgesetzte Wärmeaufwand in der Eisenreduction, d. h. 4403 w immer der gleiche und es müssen nur eben verschiedene Einheiten Sauerstoff in die Berechnung eingeführt werden. Ist hiernach die Reductionswärme auch in nicht zu weite Grenzen, 1648 bis 1887 w für 1 k Eisen, gebannt, so treten aber, die Reductionserscheinung erschwerend, die Zersetzungswärmen des Eisencarbonates und des Eisensilicates auf. Die Zersetzungswärme des Eisencarbonates bei dem Zerfallen in Kohlensäure und Eisenoxydul (von dem die Hälfte sich zu Eisenoxyd weiter oxydiren muss) ist nicht gemessen worden. Dürre setzt dafür den Werth für Calciumcarbonat ein. Das Silicat ist wichtiger, da doch immer erhebliche Antheile an Schlacken (Puddel- und Schweissschlacken) zur Verhüttung gelangen. Auch für die Verbindungswärme von Eisenoxydul und Kieselsäure existiren genaue Messungen nicht (vgl. J. 1885, 205; 1897, 186).

Tholander nimmt 310 w als Verbindungswärme für Eisenoxydul und Kieselsäure an. Für 1 k Roheisen (von 95,5 Proc. Fe-Gehalt) kämen dann $0{,}955 \times 310$ oder 296 w zum Verbrauch bei der Silicatzersetzung ausser der Reductionswärme des freigewordenen Oxyduls (nach Favre und Silbermann = 1352 w). Die Summe $1352 + 296 = 1648$ w fällt genau zusammen mit der Reductionswärme 1648 w des Magnetoxyds, so dass ein reines Oxydulsilicat und das Magnetoxyd ungefähr gleich reducirbar zu sein scheinen. Das Eisenoxydulsilicat gilt im Allgemeinen als schwer reducirbar, wenn auch als leicht flüssig, und da es noch gewöhnlich wechselnde Mengen von Magnetoxyd gelöst zu halten pflegt, so ist seine Reductibilität allerdings als keine sehr grosse anzusprechen. — Für die Manganverbindungen sind entsprechend der Wärmetönung der Chloride vorläufig für $Mn_3O_4 = {}^{11}/_8 \times 1648 = 2264$ w, für Mn_2O_3 $^{11}/_8 \times 1887 = 2595$ w zu setzen, für Schwefel aus Schwefelsäure 3226 w, für Phosphor aus Phosphorsäure (P_2O_5) 5747, aus $H_3PO_4 = 9662$ w. Ob der kleinere Werth richtig ist, muss dahingestellt bleiben und nur der Umstand, dass auch die Verbindungswärme des Phosphoreisens, sowie die durch Bindung von Kalk und Magnesia an die Schlacke etwa freiwerdende Wärme nicht berechnet werden kann, lässt den Gebrauch, 5747 w statt 9662 w in Anschlag zu bringen, weniger bedenklich erscheinen. — Ferner berechnet man die Reductionswärme mit der

Verbrennungswärme des Siliciums 7830 w, bezogen auf den Siliciumgehalt des Roheisens. — Die Reductionswärme von Erden und alkalischen Erden kommt nicht in Betracht.

4. Schmelzwärme des Roheisens. Grüner hat Mittelwerthe zur praktischen Benutzung bei der Hochofenstatistik aufgestellt, die anzuwenden sind, wenn nicht direct calorische Messungen gleichzeitig am Eisen, an der Schlacke, an dem warmen Wind und an den abziehenden Gasen gemacht werden. Diese Mittelwerthe sind: 300 w für das graue Roheisen und 275 w für das weisse Roheisen, wovon etwa 25 w bei dem grauen, 35 w bei dem weissen Roheisen als latent angesehen werden können.

5. Schmelzwärme der Schlacken[1]). Die umfassendsten Versuche hierüber hat Akermann (J. 1886, 65) ausgeführt. Er fand für Hochofenschlacke 340 bis 410 w. Die am Hochofen selbst ermittelte Wärmemenge wird stets grösser sein als die an einer umgeschmolzenen Schlacke gefundene, denn ausser der eigentlichen Schmelzwärme wird die aus dem Hochofen fliessende Schlacke noch die Summe der verschiedenen Verbindungs- und Zersetzungswärmen enthalten, während bei der Messung der Wärme in einer umgeschmolzenen Schlacke wirklich nur die blosse Schmelzwärme in Frage kommt. Man kann daher für Schlacken beim Betrieb auf graues Roheisen 500 w, beim Betrieb auf weisses Roheisen 450 w ansetzen.

6. Zersetzung der Luftfeuchtigkeit. Der Einfluss nebligen oder nassen Wetters auf den Gang und die Betriebsergebnisse der Hochöfen ist jedem Praktiker hinlänglich bekannt und zeigt, wie gerechtfertigt die Rücksichtnahme auf den Wassergehalt der Luft ist (vgl. S. 37).

7. Kühlwasser und Kühlluftwärme. Während Einige diese Wärme unter die Verluste, d. h. in die Differenz der Summe der Posten 1 bis 6 und der ganzen Wärmeeinnahme einschlossen, haben einzelne Beobachter versucht, die an Kühlwasser und Kühlluft übergangenen Wärmemengen zu bestimmen.

8. Verluste. Man soll die durch das Constructionsmaterial des Ofens gleichmässig wandernde und an die Luft übergehende Wärmemenge nicht vollständig als Verlust bezeichnen, da die inneren Ofenwände doch nothgedrungen die Temperatur des darin vor sich gehenden Processes, specieller der betreffenden Ofenzone haben müssen, falls nicht Störungen durch Sinken der Innentemperaturen eintreten sollen[2]). —

Der Brennstoffverbrauch beim Hochofenprocess hängt wesentlich von der Reducirbarkeit der Erze ab. Versuche von Akermann und Särnström (J. 1883, 53; 1897, 186) ergaben, dass Eisenoxyd durch Kohlenoxyd zu Magnetit reducirt wird. Schon bei 450° kann das Kohlenoxyd mit mindestens 20 Th. Kohlensäure gemengt sein und wirkt doch noch auf das Oxyd reducirend; geht man auf 900°, so verliert das Oxyd sogar in kohlenoxydfreier Kohlensäure Sauerstoff. Um dem Magnetite bei 850° Sauerstoff zu entziehen, darf das Gas nicht über 3 Vol. Kohlensäure enthalten; soll dies aber bei 300 bis 350° geschehen, so darf die Kohlensäure nicht 2 Th. übersteigen. Um endlich Oxydul zu erzielen, darf auf 1 Th. Kohlenoxyd nicht mehr wie 0,5 Th. Kohlensäure im Gasgemenge vorkommen. (J. 1890, 278.)

Hieraus lässt sich nun der geringste Kohlenbedarf eines Hochofens berechnen, wenn es möglich wäre, die Erzreduction ausschliesslich mit Kohlenoxyd auszuführen. Nach der Formel $3CO + FeO = 2CO + CO_2 + Fe$ müssen für jedes Atom Eisen wenigstens 3 Mol. Kohlenoxyd vorhanden sein. Befindet sich das Erz weiter oben im Ofen im Oxydationsgrade des Magnetits, so dürfen nach der Formel: $9CO + Fe_3O_4 = 5CO + 4CO_2 + 3Fe$ 5 R.-Th. Kohlenoxyd von höchstens 4 Th. Kohlensäure begleitet sein, während dieselben 5 Th. Kohlenoxyd, soweit die Reduction von Magnetit abhing, doch von mindestens 10 Th. Kohlensäure hätten begleitet sein können. Bestand das Erz von Anfang an aus Oxyd, so bedeutet endlich die Gleichung $6CO + Fe_2O_3 = 3CO + 3CO_2 + 2Fe$, dass die entweichenden Gase, wenn die Endreaction mit Kohlenoxyd erreicht werden soll, mindestens gleiche Raumtheile Kohlenoxyd und Kohlensäure enthalten müssen, während Oxyd sich zu Magnetit reduciren lässt mit bis 20fachem Kohlensäuregehalte. Daraus ergibt sich, wie ungeheuer die mit der Reduction verbundenen Schwierigkeiten mit den abnehmenden Oxydationsgraden des Eisens wachsen und dass die Endreduction des Oxyduls vielmehr Kohlenoxyd braucht, als zur theilweisen Reduction höherer Oxydationsstufen nöthig ist. Für alleinige Erzreduction mittels Kohlenoxyd muss somit auf 1 k Eisen durch den Gebläsewind wenigstens 3C : Fe = 0,643 k Kohlenstoff verbrannt werden. Berücksichtigt man noch die vom Roheisen aufgenommenen 4 Proc. Kohlenstoff, so erhält man 0,657 k Kohlenstoff. War das Erz reiner Magnetit, so wurde für je 1 k nicht destillirbaren Kohlenstoff höchstens:

$$(3 \times 56 + 4 \times 16) : [(9 \times 12) \times (3 \times 12 + 0{,}04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2{,}03 \text{ k}$$

---

1) J. 1886, 65; 1889, 195; 1890, 242.

2) Theorie des Hochofens vgl. auch J. 1872, 14; 1876, 44; 1878, 26; 1879, 20, 31 u. 44; 1880, 20; 1882, 46, 59 u. 73; 1883, 53 u. 69; 1884, 55 u. 67; 1886, 84; 1887, 237 u. 313; 1890, 259, 268 u. 270.

reiner Magnetit aufgegeben; dann wäre der Gehalt der abziehenden Gase an Kohlensäure und Kohlenoxyd dem Volumen nach 0,80 und dem Gewichte nach 1,26. War das Erz aber reines Oxyd, so hatte man:

$$(2 \times 56 + 3 \times 16) : [(6 \times 12) \times (3 \times 12 + 0{,}04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2{,}10 \text{ k}$$

Oxyd und die Gasmischung 1,00 bez. 1,57.

Soll damit die Reduction nur durch Kohlenoxyd erfolgen, so müssen mit der Gebläseluft mindestens 64,3 k Kohlenstoff auf 100 k reducirtes Eisen verbrannt werden. Nun ist diese Menge in den Hochöfen oft bedeutend geringer, während die Gase nicht an Oxyd reicher sind. Daraus folgt, dass die Erzreduction im Hochofen nicht bloss durch Kohlenoxyd erfolgt, sondern auch durch Kohlenstoff. Die Furcht vor Wärmeverlusten bei der Kohlenstoffreduction gegenüber der Oxydreduction hat zu Wege gebracht, dass der Kohlenverbrauch jetzt in jenem Falle geringer ist, wie er bei der Oxydreduction nie hätte sein können. Die verlorene Wärme ist dort aber durch heissere Gebläseluft zu ersetzen, wodurch das Roheisen wieder an Kohlenstoff ärmer und durch die Ueberhitzung an den Formen auch an Silicium reicher wird.

Der Brennstoffverbrauch ist in vielen Fällen kaum weiter zu vermindern. Nur durch sehr heisse Gebläseluft mit gleichzeitiger Zuführung von Kohlenoxyd könnte noch Brennstoff erspart werden; dabei müsste dieses Gas aber noch billiger wie im Hochofen selbst darstellbar sein. Das Oxydgas darf dabei nicht, wie Bell will, mit Wasserstoffgas gemengt sein; denn dieses befördert hauptsächlich die Reduction durch Kohlenstoff, welcher die Oxydgaszuführung gerade entgegen wirken würde.

Nach Wedding (J. 1892) gehen durch Leitung und Strahlung des Mauerwerks u. s. w. 28 bis 45 Proc. der Gesammtwärme verloren.

Nachstehende Berechnung zeigt z. B. die durchschnittlich für das Schmelzen von Roheisen in Holzkohlenöfen erforderliche Wärme. Daneben stehen zum Vergleiche die entsprechenden Werthe, welche den Wärmeverbrauch beim Schmelzen von Kokseisen für 100 k ausdrücken:

Wärmebedarf für	Schwedische Holzkohlenöfen	Cleveland-Koksöfen
Verdampfung der Feuchtigkeit des Brennstoffes	8 155 w	1 620 w
Reduction des Eisens aus dem Erze	158 805	165 540
Imprägnirung des reducirten Eisens mit Kohlenstoff	9 600	7 200
Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein	7 105	20 065
Zersetzung derselben durch Kohlenstoff	7 360	20 800
Zersetzung der Feuchtigkeit des Windes	6 800	12 220
Zersetzung von Phosphorsäure und Kieselsäure	2 610	20 870
Schmelzung des Roheisens	33 000	33 000
Schmelzung der Schlacke	41 350	72 600
Durch das Mauerwerk entweichende Wärme, geschätzt auf	12 717	18 290
Absorption durch Kühlwasser	5 545	9 090
Entweichung von Wärme in den Gichtgasen	34 565	37 710
Ganzer Wärmebedarf	327 610	419 005
Wärmeentwickelung, berechnet nach Zusammensetzung, Gewicht und Temperatur des Brennmaterials, der Gichtgase und des Windes	318 175 w	423 860 w

Es sind danach volle 30 Proc. mehr Wärme für das Schmelzen von Cleveland-Eisen als für die reicheren Hämatite und Magnetite Schwedens erforderlich. Der Materialverbrauch u. dgl. für 100 k Roheisen war folgender:

	In Schweden	In Cleveland
Brennstoff	97,4 k	102,0 k
Kalkstein	19,2	46,9
Erz	197,8	234,7
Temperatur des Windes	211°	563°
„ der Gichtgase	289	262

Bekanntlich ist das Erz die Quelle des Sauerstoffes, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt. Ausser der so gebildeten Kohlensäure wird eine gewisse Menge vom Kalksteine beigetragen und eine weitere Menge durch die Dissociation des Kohlenoxydes, indem 2 Aeq. dieses Gases innerhalb der Poren des in der Reduction begriffenen Erzes in Kohlensäure und

Kohlenstoff zerlegt werden. Sobald aber die Kohlensäure ein gewisses Verhältniss überschreitet, so tritt, falls die Temperatur und andere Umstände günstig sind, eine der eben erwähnten entgegengesetzte Reaction ein: sie bildet mit vom Brennstoff geliefertem Kohlenstoffe Kohlenoxyd. —

Durch grosse Production zeichnen sich die Hochöfen der Ilseder Hütte bei Peine aus, welche im J. 1898 bei etwa 380 cbm Rauminhalt folgende Eisenmengen lieferten:

						oder für den Tag
mit Hochofen	1	in 310	Tagen	55 616 240 k		179 407 k
„ „	2	„ 365	„	74 474 060		204 038
„ „	3	„ 365	„	75 249 940		206 164
„ „	4	„ 58	„	10 902 110		187 967
Zusammen		in 1098	Tagen	216 242 350 k		196 172 k

Dagegen wurden erzeugt: 1897 in 3 Hochöfen 204 405 050 k oder 187 872 k für den Ofentag, 1899 Januar und Februar in 3 Oefen 36 980 000 k oder 208 927 k für den Ofentag. Die Hochöfen verbrauchten 613 754 t Erze und Schlacken, 213 511 t Koks, keine Heizkohlen und Kalkstein, oder auf 1000 k Eisen 2838 k Erz mit 35,23 Proc. Ausbringen und 987 k Koks. Das Roheisen hat etwa folgende Zusammensetzung:

Eisen	91,70 Proc.
Mangan	2,05
Phosphor	2,65
Schwefel	0,05
Silicium	0,20
Kohlenstoff	3,35

Die dabei fallende Hochofenschlacke, deren Gewicht etwa 75 Proc. des Roheisens beträgt, wird als bewährtes Wegebaumaterial verwandt und hat einen chemischen Bestand von:

Kieselsäure	32,02 Proc.
Phosphorsäure	0,67
Thonerde	11,22
Eisenoxydul	1,67
Manganoxydul	6,97
Kalk	40,16
Magnesia	3,01
Schwefelcalcium	3,71

In dem Hochofen Raivola (Finnland) werden nach Kulibin Sumpferze folgender Zusammensetzung verblasen: 55,30 Proc. Eisenoxyd, 5,67 Proc. Manganoxydul, 11,83 Proc. Kieselsäure, 1,00 Proc. Kalk, 0,21 Proc. Magnesia, 5,07 Proc. Thonerde, 20,05 Proc. Wasser, 0,70 Proc. Phosphorsäure und 0,12 Proc. Schwefelsäure. Der Kalkstein enthält: 12,384 Proc. Kieselsäure, 6,527 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 39,500 Proc. Kalk, 4,015 Proc. Magnesia, 37,355 Proc. Kohlensäure und Wasser. Auf 40 Th. Erz wurde 1 Th. Kalkstein zugesetzt neben Holz und Holzkohlen als Brennstoff. Das erblasene Roheisen enthielt:

	grau	hellgrau	weiss
Kohlenstoff	0,993 Proc.	1,660 Proc.	2,168 Proc.
Graphit	2,685	1,560	0,500
Silicium	0,945	0,520	0,384
Mangan	1,200	1,530	0,233
Phosphor	0,652	0,630	1,368
Schwefel	Spur	0,025	0,010
Eisen	92,609	97,425	95,426

Die entsprechenden Schlacken hatten folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	54,67 Proc.	49,90 Proc.	49,70 Proc.
Thonerde	14,43	9,21	7,04
Eisenoxydul	1,29	5,05	6,77
Manganoxydul	22,42	25,38	21,03
Kalk	7,27	8,00	13,16
Magnesia	Spur	0,95	1,46
Phosphorsäure	Spur	Spur	0,31

Die Gasanalysen[1]) lieferten folgende Volumprocente:

Tiefe unter der Gicht	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Stickstoff	Wasserstoff	Methan
0,6 m	11,92	27,03	47,22	11,41	2,42
1,1 „	12,50	26,08	55,94	5,48	—
2,1 „	8,50	33,90	57,59	—	—
3,1 „	9,00	37,68	53,32	—	—
4,2 „	2,93	38,23	58,84	—	—
Unter dem Tümpel	0,75	4,65	—	—	—
An den Formen	2,05	11,85	—	—	—
Am Verbrennungsfocus	8,25	37,45	54,38	—	—

Nach Analysen von Vloten (J. 1893) wird der Sauerstoff des Windes auch beim Betrieb mit hocherhitzter Luft zunächst zur Bildung von Kohlensäure völlig verbraucht, ehe Kohlenoxyd entsteht; Sauerstoff und Kohlenoxyd finden sich nur in wenigen Proben zusammen und dann nur in geringen Mengen; dieses Zusammenvorkommen erklärt sich aber leicht dadurch, dass die Windpressung mit den Hüben der Gebläsemaschine fortwährend kleine Schwankungen macht, so dass, wenn in dem einen Augenblick der Sauerstoff vorwiegt, er im nächsten fehlt.

Die Gase der Cleveland-Hochöfen, namentlich derjenigen von 23 bis 24 m Höhe, sind unterhalb einer gewissen Höhe wegen der geringen in ihnen enthaltenen Menge von Kohlensäure bemerkenswerth. Die folgenden Beispiele beleuchten diese Behauptung für einen Ofen von 496 cbm Fassungsraum:

Unterhalb der Gicht	Nr. I		Nr. II	
	CO_2	CO	CO_2	CO
5 m	2,22	34,08	2,25	33,31
6 „	0,67	35,11	0,73	34,84
12 „	1,09	34,96	1,00	35,08
16 „	1,51	35,24	—	—
20 „	0,50	35,92	0,49	36,03
21,5 „	0,00	36,63	0,00	37,60
An den Düsen	0,81	37,70	0,73	37,86

Ein Eisenerzer Holzkohlen-Hochofen von 15,95 m Höhe und 101 cbm Inhalt ergab dagegen im Durchschnitt von 2 Beobachtungen:

3,4 m unterhalb der Gicht	16,39 CO_2	13,11 CO
5,2 „ „ „ „	17,80	10,89
7,0 „ „ „ „	9,60	21,59
8,2 „ „ „ „	2,68	30,66
10,4 „ „ „ „	11,60	20,06

Nach Bell (1889) hatten die Hochofengase in verschiedenen Tiefen entnommen folgende Zusammensetzung:

Tiefe unter der Beschickung	Gasleitung Proc.	1,1 m Proc.	3,0 m Proc.	4,9 m Proc.	6,9 m Proc.	8,8 m Proc.	10,7 m Proc.	12,7 m Proc.	20,1 m Proc.
CO_2	16,05	11,71	10,03	8,17	6,12	—	—	0,72	3,01
CO	27,35	29,71	31,39	31,40	32,79	35,27	36,00	36,02	39,47
H	0,12	0,10	0,07	0,14	0,28	0,10	0,11	0,08	0,14
N	56,48	58,48	58,51	60,29	60,81	64,63	63,89	63,18	57,38

1) Hochofengase: vgl. J. 1887, 318; 1888, 133; 1889, 207; 1890, 268.

Ein rheinisches Hüttenwerk lieferte Staub folgender Zusammensetzung (J. 1898):

SiO_2	25,40
P_2O_5	3,14
Al_2O_3	9,55
CaO	14,35
MgO	2,12
Alkalien	15,85
Fe_2O_3	9,46
Mn_3O_4	4,96
ZnO	2,79
PbO	0,55
Cl	7,10
S	0,60
SO_3	0
C, CO_2, H_2O	6,36

Verschiedene Flugstaubproben[1]) hatten folgende Zusammensetzung:

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	ZnO	PbO	SiO_2	Al_2O_3	S	ZnS
Gleiwitzer Hütte	12,28	12,58	6,15	5,87	9,50	0,31	25,51	13,73	17,72	3,94	0,24	—
Tarnowitzer Hütte	—	—	—	—	—	—	35,65	10,64	15,55	4,21	—	—
Friedr. Wilhelmshütte	17,05	9,53	25,95	2,31	0,91	0,37	1,30	—	24,05	10,9	1,71	—
Cleveland	—	4,70	12,30	5,03	14,22	—	10,48	—	22,60	8,20	0,17	13,70

Ein Theil des in dem Flugstaub enthaltenen Bleies und Zinks wird in schlesischen Hütten gewonnen (J. 1888, 256; 1897, 197).

Beachtenswerth ist der Gehalt der Gase bez. des Staubes an Cyanverbindungen[2]) und Jod (J. 1895, 162).

Verwerthung der Hochofengase. Wie bereits auf S. 165 angegeben, wird ein Theil der Hochofengase zum Heizen der Winderhitzer verwendet, der Rest zum Heizen der Dampfkessel. Meist werden einfache lange Cylinderkessel verwendet oder auch Doppelkessel (Fig. 160), wie beim Eisenwerk Kraft (S. 169); bei gewöhnlichem Betrieb mit Hochofengasen wird der Rost mit Platten oder Steinen bis auf $^2/_3$ zugedeckt und dann auf dem offenbleibenden mittleren Drittel ein schwaches Feuer von Kleinkoks oder Kokslösche unterhalten, damit die Hochofengase stets mit Sicherheit sich entzünden können. Hinter dem Rost liegen drei in Gitterwerk hergestellte Mauern (Fig. 160). Diese haben den Zweck, den Gasen und der Verbrennungsluft ein Hinderniss zu bieten, an dem sie sich gründlich zu mischen haben. Diese Feuerung hat sich in Oberschlesien bestens bewährt. Mit den dortigen nassen Hoch-

1) J. 1876, 40; 1877, 27; 1879, 20; 1880, 24; 1883, 85; 1884, 8 u. 28; 1886, 100; 1888, 255; 1890, 253 u. 264.

2) Nach der Ansicht von Berthelot (1869) bildet sich im Hochofen zunächst Kaliumacetylür C_2K_2, welches dann mit dem Stickstoff direct zu Cyankalium 2(CNK) zusammentritt. Wie bedeutend die Erzeugung von Cyanmetallen bei den mit Steinkohlen betriebenen Hochöfen sein mag, geht aus einer Arbeit von Bunsen und Playfair über den Process der englischen Roheisenbereitung hervor, nach welcher in einem Hochofen täglich 112,5 k Cyankalium erzeugt werden. Nach Bell (J. 1882, 76; 1890, 281) fanden sich folgende Mengen von Kalium und Natrium in Verbindung mit Kohlensäure, Sauerstoff oder Cyan in 1 cbm der Gase eines Cleveländer Kokshochofens von 495 cbm Fassungsraum und einer Höhe von 24,4 m, und zwar geschah die Prüfung der 2,44 m oberhalb der Formen entnommenen Gase an 6 auf einander folgenden Tagen:

	I	II	III	IV	V	VI	Durchschnitt
Kalium und Natrium	46,49	30,17	33,15	21,09	31,65	11,83	29,11 g
Cyan	19,00	12,93	17,32	11,34	20,61	9,19	15,06 „

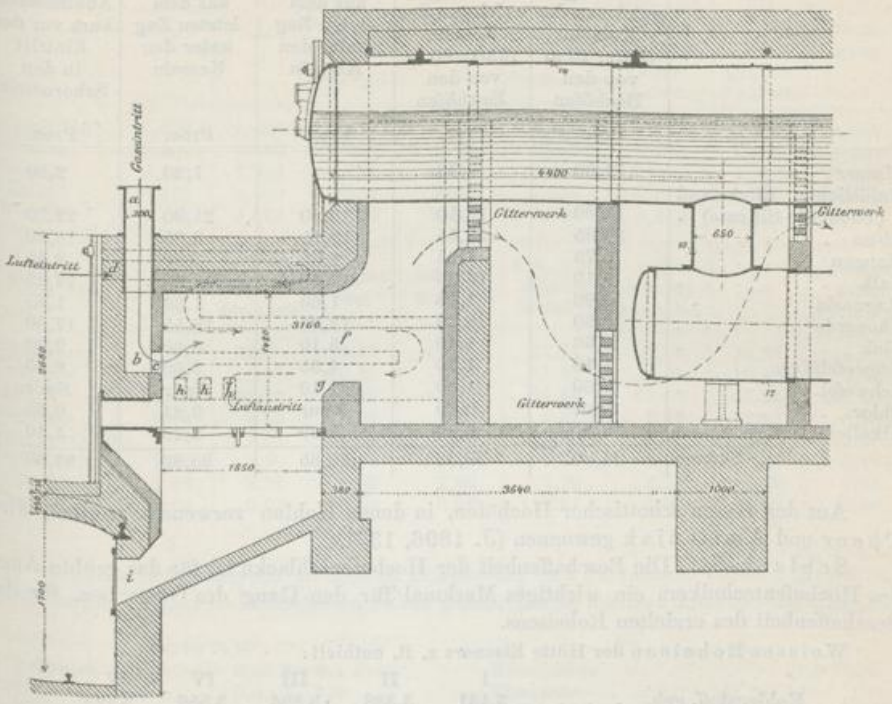
An demselben Tage erhielten dagegen die Gichtgase:

Kalium und Natrium	11,20	15,30	6,68	5,89	4,29	—	9,07 g
Cyan	4,00	6,60	3,57	2,91	1,79	—	3,77 „

(Vgl. J. 1897, 198.)

ofengasen wurden auf je 1 qm Heizfläche 19 *l* Wasser in der Stunde verdampft, wobei letzteres eine Speisetemperatur von 15° und der Dampf eine Spannung von $4^1/_2$ Atm.

Fig. 160.



hatte, während die abgehenden Gase bei normalem Ofengang eine Temperatur von 380° und einen Sauerstoffüberschuss von nur 2 bis 3 Proc. und keine Spur von Kohlenoxyd hatten. (J. 1897, 196.)

Ein gewaltiger Fortschritt ist die Verwendung der Hochofengase zum Betrieb der Gaskraftmaschinen[1]). Während in Seraing mit Dampfkessel und Dampfmaschine für 1 Pf. stündlich 22 cbm Hochofengase erforderlich waren, gebraucht die Gaskraftmaschine nur 3,3 cbm, so dass Hochofenanlagen künftig bedeutende Kraftmengen abgeben können. Zur Beseitigung des Flugstaubes werden die Gase vielfach mit Wasser mittels Streudüsen gewaschen. Besonders staubreich sind die Gase in Seraing; der Möller enthält 20 Proc. Purple ore oder blue billy neben 80 Proc. spanischen Erzen, und die Leitungen enthalten nicht so viel Staubsammler, wie auf neueren Werken angeordnet sind. 13 500 k schwerer Staub werden täglich aus dem Betriebe von zwei Hochöfen fortgeschafft, welche zusammen 300 t Roheisen erzeugen. Somit kommen auf 1 cbm Gas 10 g von diesem Staub, welcher hauptsächlich aus purle ore besteht, 50 Proc. Eisen enthält und wieder in den Hochofen wandert. Ferner werden 3000 k feiner Staub täglich durch die Reinigung der Leitungen und Wascher entfernt; diese entsprechen somit 2,2 g auf 1 cbm Gas; folgende Zusammenstellung gibt einige Analysen der verschiedenen Staubsorten in Seraing:

1) J. 1897, 200; 1898, 138; 1899, Abschnitt Eisen.

	Die Proben sind genommen				
	aus der Leitung, welche zu den Kesseln führt; 20 m von den Hochöfen	aus der Leitung, welche zu den Kesseln führt; 60 m von den Hochöfen	aus dem ersten Zug unter den Kesseln	aus dem letzten Zug unter den Kesseln	aus dem Abhitzekanal kurz vor dem Eintritt in den Schornstein
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	11,00	9,30	—	1,20	2,50
Unlöslicher Rückstand (Thonerde-Silicate)	13,00	15,40	19,00	21,80	22,00
Eisen	33,85	20,45	19,15	8,05	10,10
Mangan	0,75	1,25	1,35	1,80	2,85
Kalk	9,10	13,20	17,40	18,75	17,25
Magnesia	0,90	1,10	1,60	1,60	1,65
Thonerde	9,50	15,20	12,30	18,55	17,80
Zink	1,50	4,40	5,10	6,20	9,20
Schwefelsäure	1,10	1,70	4,55	9,00	6,50
Schwefel	0,60	1,30	1,10	Spur	Spur
Chlor	Spur	0,30	Spur	0,24	0,35
Alkalien	3,50	6,70	9,30	8,70	4,40
Summe	84,80	90,30	90,85	95,89	94,60

Aus den Gasen schottischer Hochöfen, in denen Kohlen verwendet werden, wird Theer und Ammoniak gewonnen (J. 1896, 133).

Schlacke[1]). Die Beschaffenheit der Hochofenschlacke ist für das geübte Auge des Hochofentechnikers ein wichtiges Merkmal für den Gang des Ofens bez. für die Beschaffenheit des erzielten Roheisens.

Weisses Roheisen der Hütte Eisenerz z. B. enthielt:

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff, geb.	3,431	3,338	3,594	3,556	3,725
Silicium	—	0,060	0,136	0,113	0,116
Mangan	1,312	1,095	1,382	0,948	0,695
Kupfer	Spuren	0,043	0,048	0,001	—
Schwefel	0,027	0,024	0,024	0,028	0,022
Phosphor	0,049	0,049	0,051	0,061	0,073

Die dazu gehörenden Schlacken enthielten:

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure	37,35	39,90	41,40	41,90	42,85
Titansäure	—	—	0,08	—	—
Thonerde	7,05	6,90	5,81	5,65	12,37
Manganoxydul	11,67	11,01	12,35	13,06	11,99
Eisenoxydul	1,35	1,80	2,06	2,70	4,89
Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Kalk	27,03	25,95	22,76	22,63	16,98
Magnesia	14,09	12,31	13,77	12,07	9,02
Kali und Natron	1,35	0,95	0,87	1,81	1,57
Schwefelcalcium	0,37	0,66	0,56	0,31	0,40
Phosphorsäure	0,025	0,02	0,027	0,023	0,03

Das Hochofenwerk von Ougrée hatte auf der Ausstellung in Antwerpen folgende Analysen von Schlacken nebst den zugehörigen Eisensorten:

1) J. 1881, 14 u. 25; 1882, 34; 1883, 49; 1884, 33 u. 92; 1885, 3 u. 23; 1886, 39, 51 u. 81; 1887, 234, 279 u. 302; 1888, 162 u. 247; 1889, 213; 1892, 150; 1896, 183.

Roheisen	Weisses Eisen	Spiegel	Spiegel-bessemer	Halbirtes Bessemer	Bessemer	Bessemer extra	Thomas	Giesserei-roheisen
	—	—	grau, grob-körnig mit Spiegel	Spiegel mit Feinkorn	Kern grob-körnig, Rand feinkörnig	ausserge-wöhnlich starke Graphit-aus-scheidung	strahlig bis spiegelig mit grauen Punkten	stark grau
Kohlenstoff	4,400	5,800	5,100	4,000	4,500	4,500	4,325	3,987
Silicium	0,409	0,503	1,127	1,121	2,463	2,845	0,807	1,307
Mangan	0,131	7,232	4,213	2,988	2,042	0,9 bis 0,4	1,820	0,407
Schwefel	0,329	0,000	Spur	Spur	0,014	0,010	0,054	0,056
Phosphor	1,528	0,892	0,223	0,093	0,060	0,048	2,344	0,117
Schlacken	dunkel-braun fest	hellgrün weiss zerfallen	hellgrau fest	hellgrau zerfallen	hell, voll-ständig zerfallen	voll-ständig zerfallen	—	grössten-theils zerfallen
Kieselsäure	34,35	32,25	33,10	34,00	32,21	30,00	32,97	35,50
Thonerde	14,66	11,17	10,33	9,79	11,57	12,34	12,44	8,72
Kalk	42,66	46,20	49,70	47,00	50,42	51,00	47,95	46,50
Magnesia	2,00	2,02	1,34	3,30	1,37	2,34	1,37	3,20
Manganoxydul	0,92	5,07	2,04	2,32	0,85	0,30	2,26	1,58
Eisenoxydul	3,30	0,60	0,67	0,65	0,76	1,05	1,47	1,16
Schwefel	1,42	2,52	2,69	1,80	2,72	2,73	1,42	1,64
Phosphor	0,14	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,08	0,02

Sonstige Eisenanalysen[1]). Die in Luxemburg und Lothringen für den Markt hergestellten 2 Thomas-Roheisensorten haben nachstehende mittlere Zusammensetzung:

Marke MM

Schwefel	0,05 bis 0,1	Proc.
Silicium	0,5 „ 1,0	„
Mangan	1,3 „ 1,6	„
Phosphor	1,7 „ 1,8	„
Kohlenstoff	3,7 „ 3,9	„

Die Schlacke:

Kieselsäure	31,5	Proc.
Thonerde	18 bis 19	„
Kalk	43	„
Magnesia	2	„
Manganoxydul bis	1,9	„

Marke OM

Schwefel unter	0,15	Proc.
Silicium	0,5 bis 1,5	„
Mangan	0,3 „ 0,9	„
Phosphor	1,0 „ 1,8	„
Kohlenstoff	3,2 „ 3,7	„

Die Schlacke:

Kieselsäure	30 bis 31	Proc.
Thonerde	18 „ 19	„
Kalk	43 „ 44,5	„
Magnesia	2	„
Manganoxydul bis	0,8	„

Puddelroheisen und die zugehörige Hochofenschlacke:

Kohlenstoff, chem. geb.	3,03	Proc.
Graphit	0,13	„
Silicium	0,314	„
Phosphor	0,831	„
Schwefel	0,026	„
Mangan	1,602	„
Kupfer	0,006	„
Eisen a. d. Abgange	94,061	„

Kieselsäure	39,05	Proc.
Thonerde	11,29	„
Eisenoxydul	4,24	„
Manganoxydul	20,73	„
Kupfer	Spur	
Kalk	17,31	„
Magnesia	4,74	„
Natron (mit etwas K.)	1,44	„
Schwefelcalcium	0,88	„
Phosphorsäure	0,20	„

1) J. 1893, 213; 1895, 148.

Vogt hat durch mikroskopische Untersuchung in verschiedenen Schlacken folgende Mineralien nachgewiesen: Augit, Enstatit, Wollastonit, Rhodonit und einen babingtonitähnlichen asymmetrischen Pyroxen, ein hexagonales Kalksilicat, sehr selten Glimmer, häufig Olivin, Fayalit, Tephroit, monticellitähnliche, kalkreiche Olivine, an Zinkoxyd reichen Fayalit, selten Willemit, Melilith, Gehlenit und ein neues tetragonales, thonerdefreies, an Kieselsäure reiches Mineral, Spinell (reiner MgO-Spinell, CaO-MgO-Spinell, ZnO-Spinell) und Magnetit, ferner CaS, MnS, (Mn, Ca) S, FeS u. s. w., Cuprit, gediegen Kupfer. In den sehr kieselsäurereichen Schlacken (Emailschlacken) erscheint in Krystallitenform ein Mineral, das vielleicht von der Zusammensetzung $(RO)_2 (SiO_2)_3$ ist. Unter diesen Mineralien sind der babingtonitähnliche asymmetrische Pyroxen, das hexagonale Kalksilicat und das neue tetragonale von Thonerde freie und an Kieselsäure und Kalk reiche Silicat als natürliche Bildungen bisher noch nicht aufgefunden worden. Mineralien der Hornblende- und Feldspathgruppe wurden als Schlackengemengtheile nicht vorgefunden, ebenso fehlen freie Säuren und Sesquioxyde, wie Kieselsäure als Quarz oder Tridymit, Titansäure als Rutil, Anatas oder Brookit, Thonerde als Korund und Eisenoxyd als Eisenglanz. Alkalifeldspathe können überhaupt als Schlackengemengtheile wegen des Alkalimangels nicht erwartet werden und statt Anorthit und Labrador treten immer Mineralien der Melilithgruppe auf. — Die Mineralien der Schlacken erscheinen meist als Krystallskelette, der raschen Abkühlung wegen, entwickelt. Die Skelettstructur kommt dadurch zu Stande, dass sich die ausscheidenden Mineralmolecüle nach einzelnen, gesetzmässig krystallographisch orientirten, für jedes Mineral charakteristischen Wachsthumsrichtungen anordnen. Holzkohlenhochöfen erzeugen ausser sehr sauren Emailschlacken vorwiegend Augitschlacken, daneben Wollastonitschlacken mit dem hexagonalen und dem tetragonalen Kalksilicate. Enstatit ist nur in einem Falle nachgewiesen, Melilith und Olivin sind auch sehr selten. Bemerkenswerth ist, dass die sauren Bessemerschlacken meist Rhodonite bilden und an der Grenze des Augit- und des Olivinvorkommens eingesetzt werden müssen. Kokshochöfen erzeugen selten das tetragonale Kalksilicat, dagegen vorwiegend Melilith und Gehlenit. (Die oberschlesischen, rheinisch-westfälischen, belgischen, französischen und ein grosser Theil der englischen Schlacken sind nach Dürre Melilithschlacken.) Gehlenitschlacken sind fast nur im Clevelandbezirke und dann mit Spinellausscheidungen gefunden. Die Frischprocesse, die Blei- und Kupferhütten liefern nur eisenreiche Olivin- oder Fayalitschlacken. (Vgl. J. 1888, 247.) — Einzelne Schlacken enthalten bis 40 Proc. TiO_2 (J. 1896, 133).

Schlackenverwerthung. Hochofenschlacken werden zerschlagen zum Strassenbau verwendet, in Formen gegossen als Pflastersteine und Bausteine, oder durch Einfliessenlassen in Wasser gekörnt mit Kalk gemischt zu Mauersteinen geformt. 1000 Mauersteine von deutschem Normalformat, d. h. von 250 × 120 × 65 mm, erfordern an granulirter Schlacke, welche den gewöhnlichen Wassergehalt von 25 bis 30 Proc. hat, 3000 bis 3500 k. 1 cbm granulirte Schlacke wiegt, je nach der Beschaffenheit der granulirten Schlacke, zwischen 250 und 750 k; 1000 Steine erfordern also zwischen 5 und 6 cbm granulirte Schlacke. Es wird angenommen, dass die granulirte Schlacke bis zur Nähe der Mischmaschinen kostenfrei geliefert wird, weil dieselbe doch mindestens ebenso weit gefördert werden müsste, um abgestürzt werden zu können. — 1000 Steine erfordern je nach Beschaffenheit der granulirten Schlacke und des zur Verfügung stehenden Kalks 275 bis 350 k gebrannten Kalk. 1 cbm gebrannter Kalk wiegt etwa 1000 k. (J. 1896, 137; 1897, 201; 1898, 141.)

Einige Schlacken eignen sich auch zur Mörtelbereitung (J. 1892, 151), andere für sog. Puzzolancemente. Dieses sind innige Gemenge von Schlackenmehl und Kalkhydrat oder an Stelle desselben auch wohl Romancement, weil dieser ein fast gleiches spec. Gewicht besitzt, wie das Schlackenpulver und daher hier eine Entmischung nicht so leicht zu befürchten ist als bei Anwendung von Kalkhydrat. Diese Puzzolancemente werden zumeist im Verhältniss 3 : 1 gemischt, d. h. 75 Proc. Schlackenmehl und 25 Proc. Kalkhydrat oder Romancement. — Zur Herstellung des Schlacken- oder Puzzolancementes eignen sich nur diejenigen Eisenhochofenschlacken, welche bei der Verhüttung eines Eisenerzes auf Graueisen mit Koks erfolgen. Schlacken, welche bei der Gewinnung anderer Eisensorten (Weisseisen, Spiegeleisen u. s. f.) auftreten, sind für diesen Zweck völlig ungeeignet, ja selbst die Schlacken, welche im Holzkohlenhochofen, der auf Graueisen betrieben wird, fallen, können zu genanntem Zweck keine

Verwendung finden. Die Fähigkeit der Schlacken des grauen Koksroheisens, mit Kalk hydraulisch zu erhärten, ist aber keineswegs von der chemischen Zusammensetzung allein abhängig. Nur wenn man die flüssige Schlacke, wie sie aus dem Hochofen durch den Schlackenstich abfliesst, plötzlich abkühlt, ist sie zur Puzzolancementfabrikation geeignet. In der Praxis bewerkstelligt man dieses Abkühlen dadurch, dass man die glühende flüssige Schlacke über die Schlackentrift hinweg in dünnem Strahle in Wasser laufen lässt. Dadurch erreicht man zugleich eine ziemlich weitgehende Zerkleinerung und ein morsches Material von geringer Korngrösse, welches sich nach dem Trocknen mit Leichtigkeit auf dem Kollergange oder der Kugelmühle in das feinste Pulver verwandeln lässt. Schreckt man die glühende Schlacke aber nicht ab, sondern lässt sie langsam erkalten und zerkleinert sie dann, so zeigt das mit Kalkhydrat gemischte Pulver gar keine hydraulischen Eigenschaften, obgleich die chemische Zusammensetzung der geschreckten und langsam abgekühlten Schlacke keinen Unterschied zeigt. Das Gleiche ist von der langsam abgekühlten und an der Luft zerfallenen Schlacke zu sagen.

Führt man gegen die abfliessende Hochofenschlacke einen Dampfstrahl, so wird die Schlacke in fadenförmige Gebilde zertheilt, die sog. Schlackenwolle, welche als Isolirmittel Verwendung findet. Auch zur Herstellung von gewöhnlichen farbigen Flaschen wird Hochofenschlacke verwendet (J. 1895, 162).

Roheisen. Das aus dem Hochofen abfliessende Eisen enthält Kohlenstoff (als Graphit und gebunden als Eisencarburet), Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan u. dgl., wie die Analysen S. 181 zeigen.

Weisses Roheisen zeichnet sich durch silberweisse Farbe, Härte, Sprödigkeit, starken Glanz und grösseres spec. Gewicht aus. Letzteres beträgt 7,58 bis 7,68. Zuweilen lassen sich in demselben Prismen erkennen. Spiegeleisen (Spiegelfloss, Hartfloss, Rohstahleisen) wird vorzüglich aus manganhaltigen Spatheisensteinen erzeugt, lässt sich, wenn man von dem nie fehlenden Mangangehalte absieht, als eine Verbindung von $Fe_6C + Fe_8C$ (mit 5,93 Proc. C) betrachten. Wird das Gefüge des weissen Roheisens strahlig-faserig und geht die Farbe desselben ins Bläulichgraue über, so heisst die Abart blumiges Floss (Weissstrahl). Wenn die weisse Farbe noch mehr verschwindet und die Bruchflächen anfangen zackig zu werden, so erhält man eine zwischen dem weissen und grauen Roheisen in der Mitte stehende Abart, das luckige Floss. Das gemeine weisse Roheisen (körniges Weisseisen, weisses gares Eisen, gekraustes Floss) enthält neben Mangan 2 bis 3 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 0,2 bis 0,5 Proc. Graphit. Die kohlenstoffärmsten Abarten des weissen Roheisens bilden Uebergänge zu kohlenstoffreichem Stahl.

Das graue Roheisen ist von hellgrauer bis dunkelschwarzgrauer Farbe, körnigem bis feinschuppigem Gefüge. Das spec. Gewicht desselben ist im Mittel = 7,0, also geringer als das des weissen Roheisens. Es ist weniger hart als letzteres. — Wenn in einem Stücke beide Roheisensorten, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des andern zerstreut vorkommen, so heisst ein solches Eisen halbirtes Roheisen oder Forelleneisen. Der chemische Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen liegt darin, dass ersteres nur chemisch gebundenen Kohlenstoff (4 bis 5 Proc.), letzteres wenig gebundenen Kohlenstoff, aber viel graphitischen enthält. Das weisse Roheisen, welches am meisten Kohlenstoff enthält, schmilzt am leichtesten; graues Roheisen ist viel dünnflüssiger als das weisse. Das graue Roheisen geht beim Erhitzen plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand über, während die weissen Eisensorten beim Schmelzen einen längere Zeit andauernden Zustand teigiger Beschaffenheit durchlaufen. — Geschmiedet kann das Roheisen nicht werden, da es in der Glühhitze unter dem Hammer auseinander fliegt. Durch Erhitzen mit Eisenoxyd wird es aber schmiedbar (schmiedbarer Guss). Wegen der dünnflüssigen Beschaffenheit wird das graue Roheisen vorzüglich zu Gusswaaren angewendet (Giessereiroheisen); es füllt die Formen mit grosser Schärfe und Reinheit aus, während weisses Roheisen mit stumpfen Ecken und concaver Oberfläche erstarrt. Wird geschmolzenes graues Roheisen rasch abgekühlt, so geht es in weisses Roheisen über. Lässt man dagegen bei starker Hitze geschmolzenes weisses Roheisen langsam abkühlen, so verwandelt es sich in graues Roheisen. Das weisse (namentlich manganhaltige) Roheisen passt besonders zur Darstellung von Schmiedeisen und Stahl (Bessemerstahl) durch den Frischprocess und führt daher den Namen Frischereiroheisen.

Auf die Beschaffenheit des aus dem Hochofen erhaltenen Roheisens ist nicht nur die Beschickung, sondern auch die Temperatur des Ofens und die Art des Hochofenbetriebes überhaupt von grösstem Einflusse. Es scheint, als ob sich im Hochofen zuerst weisses Roheisen bildet und dass dieses erst bei sehr gesteigerter Temperatur in graues Roheisen überzugehen vermag. Findet die Reduction bei einem richtigen Verhältniss zwischen Erz, Zuschlag und Brennstoff statt, so wird der Gang des Hochofens ein garer (Gargang) genannt. Man erhält dadurch ein Roheisen mit gehörigem Kohlenstoffgehalt, vorherrschend weisses Roheisen. Die Schlacke ist bei diesem Gange niemals dunkel gefärbt, weil sie nur wenig Eisenoxydul enthält. Wenn in Folge von vorherrschendem Erze, also von mangelndem Brennstoff, die Temperatur, welche zur vollständigen Kohlung des Eisens erforderlich ist, nicht erreicht wird, so findet nicht selten nur unvollständige Reduction statt, indem eine grosse Menge von Eisenoxydul in die Schlacke geht und derselben eine dunkle Farbe ertheilt. Der Gang des Ofens wird in diesem Falle ein übersetzter oder scharfer Rohgang genannt. Durch überwiegenden Brennstoff, wodurch die Hitze im Hochofen zu sehr gesteigert wird, wird ein heisser, hitziger oder übergarer Gang des Hochofens hervorgebracht und graues Roheisen gebildet.

Bei Herstellung von sog. Thomaseisen (S. 209) wird bei garem Gang sämmtlicher Phosphor bis auf einen verschwindend kleinen Theil (0,05 bis 0,1 Proc. in der Schlacke) reducirt und geht in das Roheisen, mag die Schlacke sauer oder basisch sein; wenn der Ofengang kälter und das Roheisen matt wird, steigt sofort der Phosphorgehalt der Schlacke, unter Umständen bis auf 0,7 Proc. Es scheint, dass bei kaltem Ofengang ein Theil des Phosphors aus dem Roheisen vor der Form verbrennt und in die Schlacke geht, während bei garem Ofengang der höhere Silicium- und Kohlenstoffgehalt des Roheisens den Phosphor vor Verbrennung schützt. Dieselbe Phosphorverbrennung findet beim Kupolofenschmelzen statt; in der Kupolofenschlacke von Thomaswerken werden 1 bis 2 Proc. Phosphor gefunden (J. 1894, 183).

2) Untersuchung von Eisen und Stahl[1]).

Besonders wichtig ist die Bestimmung des Kohlenstoffes[2]), Siliciums[3]), Phosphors[4]), Schwefels[5]), Mangans[6]), weniger die des Arsens[7]), Wolframs (J. 1898), Chroms[8]), und Titans. Neuerdings gewinnt auch die mikroskopische Untersuchung an Bedeutung[9]). Vorsicht erfordert die Probenahme[10]).

Bei der Bestimmung des gesammten Kohlenstoffes im Eisen nach dem Wöhler'schen Verfahren, durch Erhitzen der Probe im Chlorstrome und Verbrennen des Rückstandes zur Ueberführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure erhält man nach Gintl zu niedrige Zahlen, weil es nicht möglich ist, durch die gewöhnlichen Mittel den Chlorstrom völlig frei von Sauerstoff zu erhalten, vielleicht in Folge von Chloroxydationsstufen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bilden. Diese Fehlerquelle wird dadurch vermieden, dass man den durch Waschen und sorgfältiges Trocknen von beigemengtem Chlorwasserstoff und Wasserdampf befreiten Chlorstrom über eine etwa 10 cm lange, im Glühen erhaltene Schicht linsengrosser Stückchen von Holzkohle streichen lässt, welche man vorher im Chlorstrom ausgeglüht hat, und erst das so gereinigte Gas auf das zu untersuchende Eisen, welches als Borspäne verwendet werden kann, zur Einwirkung bringt. Ullgreen oxydirt den Kohlenstoff mit Chromsäure und wiegt die gebildete Kohlensäure, Wiborgh misst dieselbe; das Verfahren wurde von Reiss (J. 1888, 191), Lunge (J. 1891, 128; 1893, 183; 1898, 115) und Corleis (J. 1894) verbessert.

---

1) Auf den betreffenden Abschnitt in den „Jahresberichten" für 1880 bis 1890 sei besonders verwiesen.

2) J. 1893, 184; 1894, 141; 1895, 113; 1896, 106; 1897, 160; 1898, 115.

3) J. 1893, 206; 1895, 135; 1897, 185.

4) J. 1893, 189; 1895, 133; 1896, 107; 1897, 181.

5) J. 1893, 205; 1896, 106; 1897, 182; 1898, 119.

6) J. 1893, 212; 1896, 103; 1898, 121.

7) J. 1889, 178; 1895, 135.

8) J. 1883, 209; 1898, 124.

9) Vgl. S. 215.

10) J. 1895, 126; 1897, 119.

Zur Bestimmung des als Graphit vorhandenen Kohlenstoffes wird meist die Probe unter Luftabschluss in verdünnter Salzsäure gelöst, der zurückbleibende Kohlenstoff ausgewaschen und gewogen. Der gebundene Kohlenstoff ergibt sich als Rest. Eggertz bestimmt den gebundenen Kohlenstoff durch Lösen der Probe in Salpetersäure und Vergleichen der entstehenden Färbung mit bekannten Proben (J. 1886, 17). Das Verfahren eignet sich namentlich für die Betriebsaufsicht. (J. 1888, 188.)

Die Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen geschieht durch Kochen der Probe mit Salzsäure, Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Permanganatlösung, Kochen derselben mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Im Filtrat von dem Baryumsulfat kann das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Der beim Lösen der Stahlprobe verbleibende Rückstand erhält keinen Schwefel, wenn genügend Salzsäure verwendet und $^1/_2$ Stunde gekocht wurde. Die Lösung hält dann auch keinen Schwefelwasserstoff zurück. Zur Bestimmung des Siliciums wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Lösung des Stahles in Salzsäure verwendet. Bei dieser Auflösung bildet sich kein Siliciumwasserstoff, sondern sämmtliches Silicium des Stahles wird zu Kieselsäure oxydirt.

Zur Bestimmung des Phosphors wird die Probe in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, schwach geglüht, wieder gelöst, die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Abschleudern geschätzt (J. 1890, 230) oder in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamischung gefällt. Auf die zahlreichen sonstigen Vorschläge muss verwiesen werden.

Ausser den S. 176 angegebenen Analysen von Roheisen mögen noch folgende angeführt werden:

	I		II	III
Graphit	2,171	Kohlenstoff	4,323	4,166
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,086	Schwefel	0,014	0,035
Phosphor	0,459	Phosphor	0,059	0,090
Schwefel	0,036	Silicium	0,997	0,584
Silicium	3,265	Mangan	10,707	5,920
Mangan	0,388	Kobalt	Spur	Spur
Aluminium	0,028	Nickel	0,016	Spur
Chrom	0,027	Kupfer	0,066	0,046
Vanadin	0,012	Kalium	0,063	—
Kupfer	0,009	Aluminium	0,077	0,068
Arsen	0,015	Calcium	0,091	Spur
Antimon	0,011	Magnesium	0,045	0,058
Kobalt, Nickel	0,035	Titan	0,006	—
Zink	Spur	Arsen	0,007	0,032
Calcium	0,072	Antimon	0,004	0,026
Magnesium	0,100	Zinn	—	
Titan	0,024	Stickstoff	0,014	—
		Sauerstoff in Schlacke	0,665	—

I. Schwarzes Roheisen. II. Spiegeleisen von Lohe nach Fresenius. III. Spiegeleisen von St. Louis.

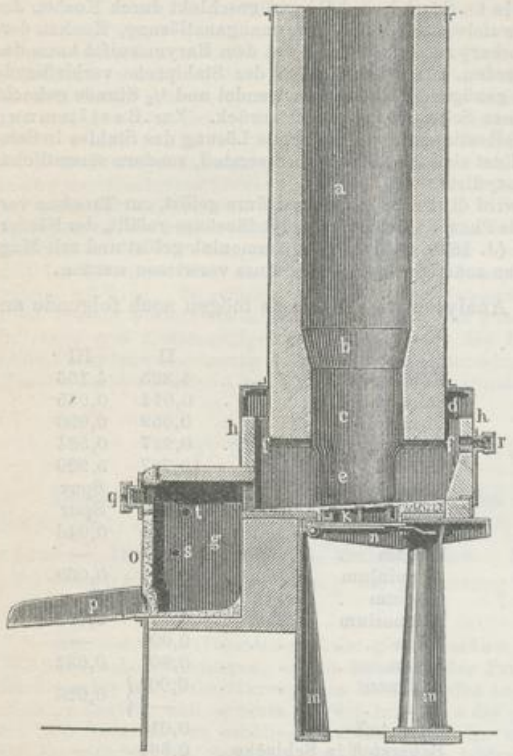
3) Eisengiesserei.

Obgleich das Giessen direkt aus dem Hochofen (Hochofenguss) geschehen kann, zieht man fast immer vor, die Flossen oder Gänze umzuschmelzen (Umschmelzebetrieb); dies geschieht entweder in Tiegeln, in Schachtöfen oder in Herdflammöfen. Weitaus am meisten werden Schachtöfen, sog. Kupolöfen verwendet [1]).

1) Noch im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde selten umgeschmolzenes Eisen verwendet, welches in Tiegeln geschmolzen wurde. Réaumur (1722) bemerkte, dass das Eisen voraussichtlich auch in unmittelbarer Berührung mit brennenden Kohlen zum Schmelzen gebracht werden könne. Etwa um dieselbe Zeit fingen Hausirer an, in tragbaren Oefen Eisen zu schmelzen, um Töpfe daraus zu giessen. Der erste feststehende Schachtofen scheint 1790 in England von Wilkinson ausgeführt worden zu sein. Um die Gicht vor vermeintlichen Wärmeverlusten und die Arbeiter vor der strahlenden Hitze der Gichtflamme zu schützen, überdeckte man die Gicht vermuthlich mit einer gemauerten Kuppel „cupola", in deren Scheitel die Austrittsöffnung für die Gase angebracht war, und benannte alsdann hiernach den ganzen Ofen.

Der Kupolofen von Krigar wird namentlich in Deutschland vielfach verwendet. Der cylindrische Schacht *a* (Fig. 161) hat eine kurze Rast *b*; die gepresste Luft tritt aus dem ringförmigen Kanal *d* durch Schlitze *f* in den Schmelzraum *c e*. Das geschmolzene Eisen sammelt sich in den Vorherd *g*, aus welchem bei *s* oder *t* die Schlacke abfliessen kann. Die mit Scharmotte gefütterte Thür *o* ist mit Abstichöffnung über der Abflussrinne *p* versehen. Bei *q* befindet sich ein Schauloch, bei *r* eine Reinigungsöffnung für die Schlitze. Der untere Theil des Ofens ist mit Blechmantel *h* umgeben und steht auf der mit Rippen versehenen gusseisernen Platte *k*, welche auf eisernen Säulen *m* liegt. Nach beendetem Schmelzen werden die letzten Reste durch Klappe *n* entfernt. — Beim Kupolofen von Greiner und Erpf tritt die Luft durch verschiedene Düsenreihen zu, um das Kohlenoxyd zu verbrennen. Herbertz saugt die Gase durch ein Dampfstrahlgebläse ab, so dass die Luft unten durch einen offenen Schlitz eintritt[1]). West (J. 1897) führt die Pressluft seitlich und von der Mitte aus in den Kupolofen. Vielfach wird ein einfacher 0,6 m weiter Schachtofen mit zwei gegenüberstehenden Düsen verwendet.

Fig. 161.



Zur Inbetriebsetzung entzündet man zunächst die 250 bis 300 t Füllkoks. Zur Bildung einer leichtflüssigen Schlacke aus dem am Eisen haftenden Sand und aus der Koksasche dient ein Kalkzuschlag, dessen Menge sich nach der Zusammensetzung des Kalkes und dem Aschengehalt der Koks richtet. Durchschnittlich wird eine Gewichtsmenge von 15 bis 20 Proc. von derjenigen der Koks richtig sein. Der Kalkzuschlag kommt auf jeden Kokssatz, also auch auf die Füllkoks, damit der erste Abstich nicht in Folge der Aufnahme von Schwefel aus den Koks unsauberes hartes Eisen liefert, was durch Kalk verhindert wird. Zu wenig Kalk macht sich durch erhöhten Schwefelgehalt des Eisens und dadurch unangenehm bemerkbar, dass die Schlacke zu dickflüssig ist, um durch das Schlackenloch abzulaufen. Nachdem die Füllkoks gut durchgebrannt sind, wird der Ofen mit abwechselnden Schichten von Eisen und Koks bis zur Gicht gefüllt. Hierauf wird der Wind angestellt, wobei das Abstichloch so lange offen bleibt, bis sich das erste flüssige Eisen zeigt. Bei einem Ofen von 0,6 m l. W. ist ein Satz von 200 k Eisen auf 15 k Koks am geeignetsten.

1) Vgl. J. 1881, 29; 1882, 92; 1883, 90 u. 94; 1884, 94; 1885, 36; 1886, 106; 1887, 322; 1889, 221; 1893, 240; 1894, 188.

Besonders zum Umschmelzen grosser Bruchstücke von Eisen werden auch wohl Flammöfen verwendet.

Schmelzpunkte von Gusseisen bestimmte Moldenke (J. 1898) mittels elektrischem Pyrometer:

Schmelzpunkt	Gebund. Kohlenstoff	Graphit	Silicium	Mangan	Phosphor	Schwefel	Bemerkungen
1093°	4,67	0,03	0,57	0,22	0,266	0,044	Hartguss
1088	4,20	0,20	0,63	0,33	0,254	0,040	Hartguss
1093	3,90	0,16	0,75	0,66	0,240	0,030	Hartguss
1110	3,62	—	0,72	0,14	0,093	0,026	Sandguss
1188	1,63	2,27	1,46	0,50	0,092	0,032	Sandguss
1210	1,60	3,16	0,59	0,25	0,271	0,048	—
1232	1,57	2,90	0,66	0,31	0,237	0,040	—
1226	1,22	2,66	1,69	0,47	0,274	0,037	Sandguss
1232	1,20	2,90	0,75	0,66	0,248	0,030	—
1238	0,17	3,57	2,09	0,43	0,272	0,042	—

Verf.[1]) zeigte durch Untersuchung Krigar'scher Oefen, dass das Verhältniss $CO_2 : CO$ in den Gichtgasen der Kupolöfen jetzt 2 bis 3 beträgt, während es früher etwa 0,8 war; der Koksverbrauch für 100 k Eisen ist dementsprechend von 20 auf 7 k ermässigt. Schlackenanalysen zeigen:

	Schlacken aus Hannoverschen Kupolöfen			von Spiegeleisen	Schlacken von Eisen für den basischen Process bestimmt		
SiO_2	56,04	55,01	50,48	36,56	37,05	42,08	52,96
Al_2O_3	11,55	11,61	10,68	11,57	11,08	10,81	12,80
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	0,85	1,25
FeO	15,34	14,91	20,98	0,78	1,59	6,28	4,36
MnO	4,02	1,06	4,01	19,80	14,09	5,66	4,31
CaO	9,74	15,05	9,85	28,97	29,64	29,50	19,63
MgO	0,51	0,49	0,84	1,92	0,79	3,65	2,12
Ca	0,21	0,28	0,22	—	1,98	—	0,47
S	0,17	0,22	0,18	0,40	1,58	0,48	
P_2O_5	—	—	—	0,04	0,10	1,00	0,11
SO_3	—	—	—	0,05	—	0,04	0,40

Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch mehrmaliges Umschmelzen im Kupolofen (J. 1895, 158):

	Si Proc.	Graphit Proc.	Geb. C Proc.	M Proc.	P Proc.	S Proc.
Roheisen vor dem Umschmelzen	2,97	3,61	0,28	0,71	0,68	0,024
Nach der 1. Umschmelzung	2,74	3,47	0,34	0,48	0,71	0,025
2. "	2,47	3,30	0,59	0,46	0,70	0,031
3. "	2,18	3,04	0,71	0,41	0,72	0,034
4. "	2,07	2,93	0,79	0,42	0,74	0,045
5. "	1,81	2,80	0,87	0,39	0,73	0,049
6. "	1,65	2,64	0,92	0,35	0,75	0,056

1) J. 1879, 72; 1883, 94; 1884, 140.

Rollet erhielt beim Niederschmelzen mit Kalk und Flussspath:

	I.		II.		III.	
	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung
Kohlenstoff . .	3,500	3,500	2,900	3,088	2,550	2,800
Silicium . . .	0,900	0,380	0,655	0,060	0,450	0,120
Mangan . . .	1,300	0,815	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel . . .	0,220	0,015	0,375	0,015	0,520	0,040
Phosphor . . .	0,070	0,058	0,350	0,068	1,950	0,415

Diese Analysenreihen sind unter sich nicht ohne Weiteres vergleichbar, da die Menge des verbrannten Kohlenstoffes, des Mangans und Siliciums, auch des Eisens wesentlich von der Menge des verwendeten Koks abhängt. Bei wenig Koks (6 bis 7 k) und kräftigem Gebläse verbrennt die Koks wesentlich zu Kohlensäure, gibt daher viel Hitze, gleichzeitig wird man aber auch starken Abbrand, bez. Verlust an Silicium, Mangan, Kohlenstoff und Eisen haben, so dass auf das verwendete Abfalleisen verhältnissmässig viel theures Giessereiroheisen verwendet werden muss. Bei Verwendung von mehr Koks haben die entweichenden Gase mehr Kohlenoxyd, die Wärme wird weniger gut abgenutzt, es werden aber die werthvolleren Bestandtheile des Roheisens vor Oxydation geschützt. Bei reichlichem Kalkzusatz geht Schwefel in die Schlacke.

Die Bewerthung und Auswahl des Giessereiroheisens sollte nicht auf Grund der Beschaffenheit der Bruchfläche erfolgen, sondern auf Grund der chemischen Zusammensetzung [1]).

Jüngst konnte durch Mischen von weissem Roheisen mit Siliciumeisen vortreffliches Gusseisen herstellen. Silicium fördert die Graphitbildung, wie folgende Analysen zeigen:

Si	Gesammtkohlenstoff	Vom Gesammtkohlenstoff		Si	Gesammtkohlenstoff	Vom Gesammtkohlenstoff	
		Graphit	gebundener C			Graphit	gebundener C
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1,65	3,59	72,2	25,8	2,00	3,78	90,7	9,3
1,74	3,98	84,2	15,8	2,03	3,81	90,8	9,2
1,76	4,05	84,5	15,5	2,10	3,40	91,8	8,2
1,80	3,61	88,9	11,1	2,26	3,76	92,3	7,7
1,87	3,75	89,3	10,7	2,41	3,89	92,8	7,2
1,91	4,04	90,1	9,9	2,87	3,81	93,0	7,0
1,95	4,03	90,6	9,4	3,01	3,67	93,5	6,5

Welcher Siliciumgehalt in Gussstücken am zweckmässigsten sei, hängt besonders von deren Abmessungen ab. Je grösser sie sind, desto langsamer kühlen sie ab, und desto weniger hoch darf der Siliciumgehalt sein, wenn nicht übermässige Graphitbildung eintreten soll. Während in sehr dicken Gussstücken (Hammerschabotten u. dergl.) schon ein Siliciumgehalt von 0,5 Proc. oder noch weniger ausreichend ist, dem Metalle die Eigenart als graues Gusseisen zu verleihen, sollte in mittelstarken Gussstücken (Maschinentheilen, Röhren) der Siliciumgehalt nicht unter 1,5 Proc. betragen, und in dünnen Gegenständen (Stubenöfen, kunstgewerblichen Erzeugnissen) ist ein Siliciumgehalt von 2 Proc. oder noch etwas darüber wünschenswerth, um das Hartwerden des rasch erstarrenden Metalles zu hintertreiben. Wüst (J. 1897) hat sich von 21 Giessereien

1) J. 1887, 324; 1889, 222; 1890, 292; 1896, 140; 1897, 204; 1898, 141; Z. Ver. Ing. 1899, 343.

aus allen Gegenden Deutschlands Gussspäne von 120 Gussstücken einsenden lassen. Diese Proben wurden auf Silicium geprüft. Die Analysen ergaben zwischen Wandstärke und Siliciumgehalt folgende Beziehungen:

Gussstücke	unter 10 mm Wandstärke	erfordern	2,5 bis 2,3	Proc.	Si
„	von 10 bis 20 mm „	„	2,1 „ 2,3	„	„
„	„ 22 „ 30 „ „	„	1,9 „ 2,1	„	„
„	„ 30 „ 40 „ „	„	1,7 „ 1,9	„	„
„	„ 40 mm und darüber	„	1,5 „ 1,7	„	„

Da aber beim Umschmelzen des Roheisens von dem ursprünglichen Siliciumgehalte ein Theil verbrennt, muss bei der Wahl des Einsatzes in die Schmelzöfen hierauf Rücksicht genommen werden.

Ein Mangangehalt des Gusseisens macht das Eisen zum Weisswerden geneigt, spröde, und erhöht das Schwindmaass, wodurch dann die nachtheiligen Folgen der Schwindung: Neigung des Eisens zum Saugen, Entstehen von Spannungen, in verstärktem Maasse zur Geltung gebracht werden. Daher ist selbst für Hartguss ein hoher Mangangehalt unzulässig, trotz seiner Eigenschaft, das „Abschrecken" des grauen Roheisens zu befördern. Glücklicherweise sind jene Einwirkungen des Mangans nicht so kräftig, dass ein Mangangehalt von 1 Proc. oder noch etwas darüber in gewöhnlichen Gusswaaren als nachtheilig bezeichnet werden müsste; je dünner aber die Gussstücke sind, je mehr ihre Form die Entstehung von Spannungen befördert und je mehr Werth man auf Leichtbearbeitbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Stosswirkungen legt, desto niedriger sollte der Mangangehalt sein. Eine nützliche Eigenschaft des Mangans in dem zum Umschmelzen bestimmten Roheisen ist seine Fähigkeit, das Silicium vor raschem Verbrennen zu schützen. Ein manganreicheres Roheisen kann deshalb öfter umgeschmolzen werden, ohne weiss zu werden, als ein manganärmeres mit gleichem Siliciumgehalte. Dennoch sollte auch ein zum Umschmelzen bestimmtes Roheisen nicht mehr als 1,5 Proc. Mangan enthalten, damit nicht der zurückbleibende Gehalt seinen nachtheiligen Einfluss äussere.

Phosphor erzeugt Sprödigkeit, ein phosphorreiches Gusseisen bekommt leichter Spannungen und zerspringt leichter unter der Wirkung von Stössen und Erschütterungen als nicht heftigen Stosswirkungen ausgesetzt sind. Bei Roheisen mit 0,25 Proc. Phosphor kann man die grösste absolute Festigkeit bei einem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 0,8 bis 1,4 Proc. erwarten; es muss aber, je grösser der Phosphorgehalt, um so kleiner der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff sein, soll die Maximalfestigkeit vorhanden sein. Es hat den Anschein, als könne bei phosphorhaltigerem Roheisen durch theilweise Ersetzung des gebundenen Kohlenstoffes durch Phosphor und Silicium eine grössere absolute Festigkeit erreicht werden, als bei wirklich phosphorarmem; dabei bleibt aber Bedingung, dass im gleichen Maasse mit dem Steigen des Phosphorgehalts der an gebundenem Kohlenstoff kleiner werde, und nur Roheisen mit nicht über 0,3 Proc. kann bei Erzeugung von Hartguss in Frage kommen. Bei Roheisen mit weniger als 0,25 Proc. Phosphor darf 1 bis 1,5 Proc. gebundener Kohlenstoff vorhanden sein; im gleichen Verhältniss aber, in welchem der Phosphorgehalt wächst, muss der Kohlenstoffgehalt kleiner bleiben, und Roheisen mit 1 bis 1,5 Proc. Phosphor darf 0,5 Proc. gebundenen Kohlenstoff nicht mehr enthalten.

Geringere Bedeutung besitzt ein Schwefelgehalt, da er im Giessereiroheisen in der Regel weniger als 0,1 Proc. beträgt. Nur wenn man im Kupolofen mit schwefelreichen Koks schmelzt, oder wenn man versäumt, die zur Bildung mässig basischer Schlacken aus der Koksasche erforderliche Menge Kalkstein zuzuschlagen, kann der Schwefelgehalt über jenes Maass steigen und sich dann besonders beim Gusse dünner Gegenstände in unliebsamer Weise bemerkbar machen. Das Eisen erhält die Neigung, weiss zu werden, und wird dickflüssig. Versäumt man, auch den Füllkoks beim Kupolofenschmelzen Kalkstein in ausreichender Menge zuzuschlagen, so zeigt gewöhnlich das nach dem Anblasen zuerst ankommende Metall diese Eigenschaften. Phosphorarmer, sehr starker Guss, der etwas mehr als 1 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthalten muss und ein Roheisen erfordert, welches durch schnelle Abkühlung Härte annimmt, scheint nach der Erfahrung schwedischer Werke durch einen Schwefelgehalt bis 0,15 Proc. eher zu gewinnen, wohl weil Schwefel die Aufnahmefähigkeit des Eisens von Kohlenstoff überhaupt schwächt und dadurch bei einem bestimmten Gehalt an gebundenem Kohlenstoff die Graphitausscheidung beschränkt [1]).

1) Vgl. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896).

Einfluss von Aluminium auf graues Roheisen (J. 1895, 171).

		Kohlenstoff			Silicium	Mangan	Aluminium
		Graphit	Gebunden	Zusammen			
Ursprüngl. Zusammensetzung, langsam abgekühlt		3,75	0,58	4,33	0,70	0,22	0,00
Ohne Aluminium geschmolzen	rasch abgekühlt	0,37	3,81	4,18	0,75	0,28	0,00
	langsam „	2,33	1,85	—	0,75	—	0,00
Mit 1 Proc. „ „	rasch „	3,34	0,81	4,15	0,75	—	0,85
	langsam „	3,22	0,93	—	0,75	—	—
„ 2 „ „ „	rasch „	3,06	1,12	4,18	0,62	—	1,92
	langsam „	2,77	1,41	—	0,67	—	—
„ 4 „ „ „	rasch „	2,68	1,33	4,01	0,69	0,20	3,86
	langsam „	1,67	2,34	4,07	0,62	—	—
„ 8 „ „ „	rasch „	1,77	2,03	3,80	0,70	—	8,15
	langsam „	1,58	2,22	—	0,70	—	—
„ 12 „ „ „	rasch „	0,22	3,22	3,44	0,62	0,20	11,85
	langsam „	0,22	3,22	—	0,62	—	—

Borsig (J. 1893) zeigte, dass Aluminium in seiner Wirkung auf Roheisen dem Silicium ähnlich ist, aber ungleich kräftiger als dieses wirkt. Ueber die Verwendung des Metalls bei der Eisengiesserei lässt sich aber nicht eher reden, als bis es gelingt, in einer im Grossbetrieb ausführbaren Weise kleine Mengen Aluminium ohne grosse Verluste in das Eisen überzuführen.

Man unterscheidet den gewöhnlichen Grauguss (in Sand- oder Lehmformen), Hartguss und getemperten Guss. Um Hartguss zu erhalten, wird jener Theil, der hart sein soll, in eine Eisengussform (Schale) gegossen, wodurch die Oberfläche rasch abgekühlt und das Eisen daselbst weiss oder halbirt wird. Man verwendet für manche Gegenstände auch vollkommen weissstrahligen Guss, welcher aber so spröde ist, dass derselbe für Stücke unverwendbar wäre, die Stösse oder Erschütterungen aushalten müssen; dagegen findet aber beispielsweise dieser Guss für Hartwalzen bei den Getreidewalzmühlen, bei welchen Druck weniger als Reibung in Betracht kommt, die vortheilhafteste Verwendung. Am gebräuchlichsten ist jener, bei welchem je nach der Stärke des Gusses der Rand nur auf 10 bis 15 mm, manchmal 20 mm nach innen weiss (hart) ist und dann allmählich weich, d. i. grau wird. Hartgussräder enthalten z. B.:

	Graphit	geb. Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel
an der gehärteten Oberfläche . .	0,16	3,75	0,54	0,33	0,10
im ungehärteten Kern	2,55	1,40	0,60	0,37	0,35

Getemperter oder schmiedbarer Guss ist ein billiger Ersatz für eine Unmasse kleiner Schmiedestücke, die je nach dem Zwecke aus Schweisseisen, Flusseisen oder Stahl geschmiedet werden sollten. Tiefgraues Roheisen ist für diesen Zweck das Beste; dasselbe soll möglichst wenig Mangan und einen geringen Siliciumgehalt besitzen, muss jedoch je nach der Stärke des Gusses gattirt werden; der Guss selbst muss sehr feinkörnig und absolut dicht sein. Mit Aluminiumzusätzen gelingen diese Güsse in der Regel am besten. Die Empfindlichkeit der Gattirung ist wohl durch den zarten Guss (Schlüssel, Beschläge, Thürklinken, Knöpfe, Hacken, Scheeren, Messer, Zangen u. s. w.) begründet. Die Waaren werden mittels Formmaschinen eingeformt, in Eisenoxyd u. dgl. gepackt ausgeglüht (wobei Kohlenstoff oxydirt wird) und langsam erkaltet, dann mechanisch geputzt (gescheuert), was den billigen Preis dieser Surrogate für Schmiedestücke bedingt. In den letzten Jahren hat man eine Art gemischten Gusses erzeugt, indem man Roheisen mit Stahlabfällen im Kupolofen schmilzt, welchem man mit Unrecht den Namen „Stahlguss“ gibt. Der getemperte Guss gewinnt bei der mannigfaltigen Verwendung für kleinere Gegenstände aus Eisen in Folge seiner Billigkeit sehr an Ausdehnung. In Remscheid und Solingen wird diese Art des Giessereibetriebes in einem grossartigen Maassstabe ausgeführt (J. 1895, 167).

Eiserne Kochgeschirre pflegt man auf der inneren Seite zu glasiren (emailliren), indem man die Fläche durch verdünnte Schwefelsäure von Oxyd befreit, einen aus Borax, Quarz, Feldspath, Thon und Wasser bestehenden Brei in dem Gefässe umherschwenkt, auf den feuchten Ueberzug ein feines Pulver von Feldspath, Soda, Borax und Zinnoxyd streut und darauf die Geschirre in einer Muffel bis zum Schmelzen der Glasmasse erhitzt (vgl. Glas).

4) Schmied- oder Stabeisen, Flusseisen.

Herstellung schmiedbaren Eisens aus den Erzen. Wie bereits erwähnt, stellte man früher das Schmiedeisen durch Erhitzen der Erze mit Kohlen auf einem Herde und Ausschmieden des erhaltenen Eisenschwammes her (Rennarbeit). Dieses sogen. direkte Verfahren ist in neuerer Zeit von Siemens u. A. verbessert, welcher anfangs einen Drehofen, dann einen Flammofen verwendete (Fig. 162 bis 164). Die eigentliche Ofenkammer ist in eine obere und eine untere Abtheilung zerlegt, so dass ein wagrechter offener Schlitz S beide Theile vollständig von einander trennt. Das Gewölbe a wird besonders getragen und besitzt eine geringere innere Weite als der untere Theil, der dazu bestimmt ist, das Schmelzgut aufzunehmen. Ein gusseiserner Kasten A ist dazu bestimmt, das Material des Herdes h aufzunehmen. Auf den umlaufenden Rand dieses Kastens sind die gusseisernen Träger a aufgeschraubt, welche dazu bestimmt sind, das den oberen kleineren Theil der Ofenkammer bildende Ofengewölbe o nebst Füchsen f für den abwechselnden Zu- und Abfluss der Brennluft des Brenngases und der Verbrennungsgase zu tragen. Die Form der Träger a ist so gestaltet, dass die Hitze des Ofens direct wenig darauf einwirken kann, und überdem so beschaffen, dass derjenige Theil des Trägers, welcher der Ofenhitze zunächst ausgesetzt ist, durch Wärmeableitung nach oben und nach aussen dauernd kühl gehalten wird. Zu dem

Fig. 162.

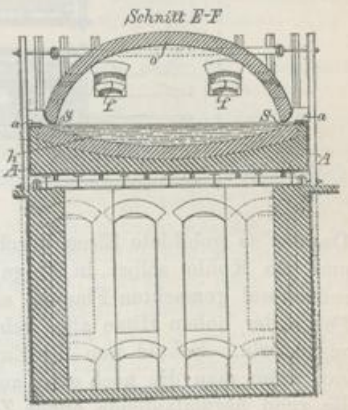
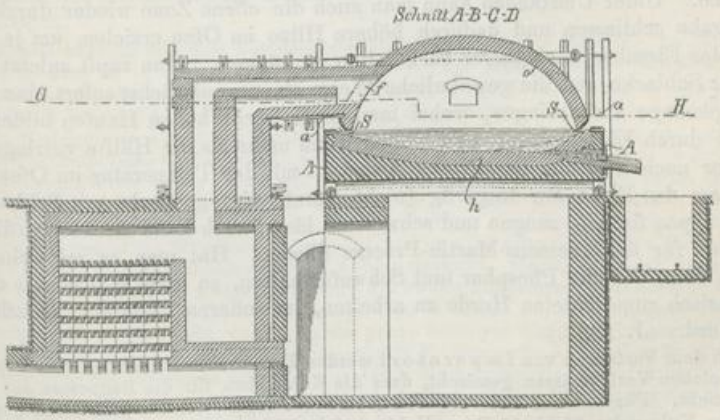


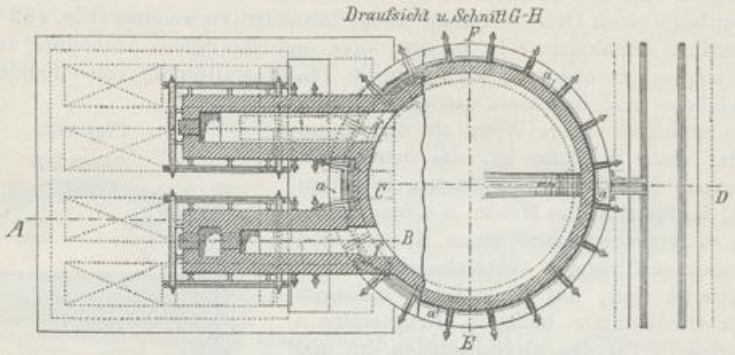
Fig. 163.



Zweck biegt sich der innere Rand des Trägers auswärts nach oben und ist durch einen Flantsch und mehrere Rippen ausserhalb mit dem Kasten A in directer wärmeleitender Verbindung. In diesen Ofen bringt man zunächst das Gemenge von gepulverten Erzen und Zuschlägen. Nachdem dasselbe geschmolzen ist, bringt man den Kohlenstoff entweder in Pulverform oder auch in kleineren und grösseren Stücken vor-

zugsweise durch die rund herumlaufende offene Zone, theilweise seitlich, so dass der Schlitz geschlossen wird, theilweise über das geschmolzene Gemenge in den Ofen. Die Reduction des Eisens soll sofort vor sich gehen, wenn man nur das Erzgemenge vor dem Daraufbringen des Kohlenstoffes in einen möglichst dünnflüssigen Zustand gebracht hat.

Fig. 164.



Da das so gebildete Eisen durch die Kohlendecke vor dem Verbrennen geschützt ist und die Kohle selbst in Folge des raschen Reductionsprocesses und der zeitweise reducirend gemachten Flamme nur in geringem Maasse verbrennen kann, muss sich in Folge der hohen Hitze alles gebildete Eisen flüssig auf dem Herde unter der Schlacke ansammeln. Sobald nun die Entwickelung der Gasblasen aus dem Bade nachgelassen hat, kann man die noch etwa auf der Oberfläche desselben schwimmende Kohle durch die rund herumlaufende offene Zone abstreichen und nimmt darauf Proben von dem gewonnenen Eisen, um je nach dessen Kohlenstoffgehalt noch Roheisen oder Kohlenstücke zur weiteren Kohlung oder Schrott oder auch Erzstücke zum Zweck der Entkohlung zuzusetzen. Unter Umständen kann man auch die offene Zone wieder durch Erz oder Kalkaufgabe schliessen und dadurch höhere Hitze im Ofen erzielen, um je nach Umständen das Eisenbad noch besser vorbereiten zu können. Man zapft zuletzt das Eisen nebst der Schlacke auf die gewöhnliche Weise ab, um möglichst sofort eine neue Post von Erzgemenge aufzubringen, wobei man einen recht hohen Haufen bildet, weil das Gemenge durch Einschmelzen sein Volumen um mehr als die Hälfte verringert. Man kann aber auch zu Ende des Processes so weit mit der Temperatur im Ofen heruntergehen, dass das Eisen nur teigartig (nicht dünnflüssig) gemischt mit Schlacke bleibt, sich zu Luppen formen, zengen und schweissen lässt; auch kann dasselbe in dieser Form als Schrott für den Siemens-Martin-Process dienen. Hat man es mit sehr unreinen Erzen zu thun, die viel Phosphor und Schwefel halten, so zieht Siemens es vor, auf einem basisch zugerichteten Herde zu arbeiten, im anderen Falle aber entschieden den sauren Herd. (J. 1892.)

Nach dem Verfahren von Imperatori werden Erze und kohlige Stoffe fein gepulvert und dann in solchen Verhältnissen gemischt, dass die Kohle eben für die Reduction des Eisens der Erze ausreicht. Für Elbaner Erze mit 56 bis 60 Proc. ergab sich die praktische Grenze bei 22 bis 25 Proc. Koks oder 26 bis 35 Proc. Kohle auf je 100 k Erze. Kokende Kohle verdient den Vorzug. Das Gemenge wird dann befeuchtet, gut durchgemischt und endlich zu Briketts von etwa 20 bis 30 k Gewicht gepresst. Die Ziegel erhärten bald; man lässt sie dann noch mehrere Tage in einem bedeckten Schuppen lufttrocknen und vollendet deren Trockuung während etwa 24 Stunden entweder in einem Trockenofen oder in der Nähe des Martinofens unmittelbar vor der Verwendung. Für ihre Verwendung ist es angezeigt, stets Roheisen mit zu verwenden bez. zuerst ein Roheisenbad herzustellen. Man nimmt zweckmässig zuerst Roheisen, darauf

eine entsprechende Menge Ziegel in möglichst dichter Lage, so dass jenes ganz bedeckt ist, dann nach Umständen Abfälle. Wenn alles geschmolzen, was nach ungefähr 1 Stunde der Fall ist, trägt man in kurzen Zwischenräumen (12 bis 15 Minuten) je etwa 30 bis 40 Stück Ziegel nach, bis man die gewünschte Menge chargirt hat. — Das Bad fängt bald an zu kochen, während die Schlacke, anfangs schwarz, allmählich lichter und endlich licht erbsengrün, einer guten Hochofenschlacke ähnlich wird, und dann nur mehr wenig Eisen enthält. Zum Weichmachen kann man auch lose Erze zusetzen. Man erreicht aber denselben Zweck durch Verwendung kohlenarmer Briketts oder Zusatz mehr oxydirter Abfälle. Nachdem die Schlacke licht und das Bad entsprechend heiss geworden ist, schreitet man zur Zugabe der üblichen Zusätze (Spiegeleisen, Ferromangan, Ferrosilicium) und verfährt überhaupt im Weiteren ganz so wie bei gewöhnlichen Martin-Chargen. Nur reiche Erze, solche von nicht unter 50 Proc. Eisengehalt, sollen für den Process verwendet werden, anders tritt die Schlackenmenge sehr hinderlich auf. — Je nach der Zusammensetzung der Erze empfiehlt sich mitunter die Beimengung von einem oder dem andern Zuschlag wie etwa Kalk, Dolomit, oder die Anwendung von Kalkmilch zum Befeuchten des Ziegelgemisches. Dabei wird empfohlen, ungefähr ein Bisilicat anzustreben, welches als leichtflüssig den Process wie die Auflösung der Ziegel im Bade wesentlich fördert. (Vgl. J. 1892, 174.)

In neuerer Zeit sind eine Menge weiterer Vorschläge gemacht, ohne jedoch nennenswerthe Anwendung zu finden.

Frischprocess. Derselbe beruht wesentlich auf der Entfernung der grössten Menge des Kohlenstoffs und der übrigen fremden Stoffe des Roheisens, namentlich des Siliciums, durch Oxydation. Man verwendet zum Frischen besonders weisses Roheisen und zwar möglichst kohlenstoffarmes, weil der chemisch gebundene Kohlenstoff des weissen Roheisens leichter verbrennt als der Graphit des grauen Roheisens. Der Frischprocess oder das Frischen geschieht: 1) auf Herden (Herdfrischen oder deutscher Frischprocess), 2) in Flammöfen (Puddelprocess, Siemens-Martin), oder 3) durch Einblasen von Luft in das geschmolzene Roheisen (Windfrischen, Bessemern).

Herdfrischung. Die Steirischen Frischfeuer werden durch vier Gusseisenplatten gebildet. Beim Beginn des Betriebes wird in der Herdsohle eine Lage Lösche gestampft, sodann eine Schaufel zerkleinerter Frischschlacke nachgestreut, die Herdgrube bis nahe zur Form mit Lösche gefüllt, unter der Form eine kleine Grube ausgenommen und endlich Holzkohle aufgetragen. Bei der steirischen Rohstahlarbeit wird das Ausheizen der Massel und das Frischen des Roheisens in demselben Feuer gleichzeitig vollzogen.

Die Arbeit beginnt mit dem Anheizen der Massel vom letzten Rennen; der Dachel wiegt etwa 90 k; er wird in 12 oder 10 Massel zerschrotten; die Massel werden auf Stäbe von etwa 25 × 35 mm Querschnitt angeschmiedet; die Stäbe werden vom Hammer weg in einen Härtetrog geworfen, durch welchen kaltes Wasser fliesst, und so gehärtet. Es kommen zugleich 3 Massel ins Feuer. Gleichzeitig mit diesen 3 Masseln wird schon die erste Flossengarbe von beiläufig 60 k an der Windseite (also an der, der Düse entgegengesetzten Seite) eingelegt. — Das Roheisen hat die Form von Platten in der Dicke von 3 bis 5 cm; mehrere solcher Platten im Gewicht von zusammen etwa 60 k werden aufeinander gelegt; die so gebildete Flossengarbe wird in eine grosse Zange gefasst und flachliegend in den Herd gehalten. Die Flossengarbe wird allmählich vom Windzacken gegen die Windformen gerückt, und es wird sowohl über den Masseln als auch über der Flossengarbe Stockschlacke auf die Kohlen gestreut. Gegen Ende der Ausheizperiode, sobald nur mehr 2 Massel im Feuer sind, wird die zweite Flossengarbe mit etwa 40 k Roheisen auf die Windseite eingelegt. Ist der Anheizprocess zu Ende, so wird die erste Flossengarbe hochkantig über die Form gelegt, und wenn das ganze Roheisen dieser Garbe abgeschmolzen ist, die zweite, mittlerweile näher zur Windform gerückte Flossengarbe in gleicher Weise behandelt. — Die Entkohlung des Roheisens erfolgt theils durch die unmittelbare Einwirkung der Gebläseluft auf das vor der Form abschmelzende Roheisen, theils durch die Einwirkung der eisenreichen Schlacke auf das, tropfenweise durch die flüssige Schlacke niedersinkende Roheisen. Sobald die bestimmte Menge Roheisen eingeschmolzen ist, muss das Feuer schnell zu Ende getrieben werden. Man sticht sodann die Schlacke in die mit Wasser gefüllte Sintergrube ab, wirft eine Schaufel voll nasser Schlacke in den Herd und stellt das Gebläse ab. Der Stahldachel reicht vom Boden bis etwa 50 cm unter die Windform. Man lüftet den Dachel und lässt in dem Herd $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde kühlen; sodann wird derselbe ausgehoben und unter dem Hammer in 10 oder 12 Massel zerschrotten. Diese Massel werden dann beim nächsten Rennen ausgeheizt. — Ein solches

Rennen dauert 3 Stunden. Der Roheiseneinsatz beträgt 100 k, das Ausbringen etwa 90 Proc., der Dachel wiegt also gegen 90 k; die Erzeugung eines Feuers beträgt sonach 360 k Schmiedeisen bez. Rohstahl in 12 Stunden; auf 100 k Rohstahl werden 18 hl weiche Holzkohle (Fichtenkohle) verbraucht.

Der schwedische Frischprocess (die Wallonenschmiede) unterscheidet sich von der deutschen Frischung dadurch, dass nur geringe Mengen des Eisens auf einmal in Arbeit kommen und das man keine Schlacke zusetzt. Die Entkohlung geht nur durch den Sauerstoff der Luft vor sich.

Der Puddelprocess[1]) (das Frischen im Flammofen). Der Zutritt der entkohlend wirkenden Luft zum Roheisen wird durch mechanische Arbeit herbeigeführt. Diese Arbeit wird gewöhnlich verrichtet durch Rühren *(puddling)* mit der Hand, oder es wird die Rührvorrichtung durch Maschinen bewegt, oder es wird endlich das Rühren durch Drehung des Herdes ersetzt. Man unterscheidet demnach Handpuddeln, Maschinenpuddeln und Drehpuddeln.

Der Puddelofen besteht wesentlich aus dem durch Feuerung r geheizten Herd h (Fig. 165 u. 166). Zuweilen ist über der Feuerung ein Vorwärmer v angeordnet, der nach dem Puddelherd hin durch einen Schieber s abgeschlossen werden kann und mittels eines seitlichen Kanals v_1, durch welchen die Beschickung erfolgt, nach aussen führt. Dieser

Fig. 165.

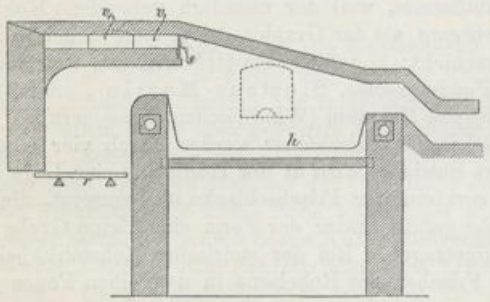
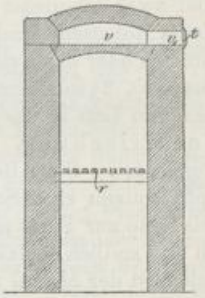


Fig. 166.



Kanal v_1 wird aussen durch eine Thür t abgeschlossen. Der Schieber s ist am vorderen Ende des Vorwärmeherdes v angeordnet und wird zugeschoben, um beim Einsetzen neuer Roheisenmasseln in den Vorwärmeherd ein Eindringen von kalter Luft durch die Thür t nach dem Puddelherd hin zu verhindern. Auf diesen Herd h bringt man eine Decke von Frischschlacken nebst Hammerschlag und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Roheisen wird bis zum Erweichen erhitzt, sodann mittels einer Krücke über die Herdsohle des Ofens ausgebreitet und unter fortwährendem Erhitzen umgerührt (gepuddelt). Die seitliche Arbeitsöffnung kann geschlossen und geöffnet werden. Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flämmchen von brennendem Kohlenoxyd und das Eisen wird zäher und steifer. Der grösste Theil der sich bildenden Schlacke fliesst vorn im Ofen ab. Nach beendetem Puddeln vereinigt man das auf der Herdsohle ausgebreitete Eisen zu Bällen, Luppen, und befreit es unter dem Hammer von der Schlacke.

Beim Zuströmen von Luft bez. der sauerstoffhaltigen Feuergase[2]) zu dem auf dem Herde des Flammofens eingeschmolzenen Roheisen bildet sich Eisenoxyduloxyd, dessen Sauerstoff den Kohlenstoff des Roheisens in Gestalt von Kohlenoxyd entfernt, welches mit bläulicher Flamme

1) J. 1880, 56; 1881, 32; 1882, 100; 1883, 95; 1884, 95 u. 107; 1885, 53; 1886, 121; 1888, 261; Explosionen in Puddelöfen: J. 1890, 304; 1892, 180.

2) J. 1881, 35; 1884, 111.

verbrennt. Mit der fortschreitenden Entkohlung wird die Masse immer strengflüssiger und es bilden sich in ihrem Innern Stücke von Schmiedeisen, deren Menge zunimmt und welche mit dem Rühreisen zusammengehäuft und lose aneinander geschweisst werden. Dadurch trennt sich das noch kohlehaltige Eisen und wird durch fortgesetztes Umrühren entkohlt. Die neueren Arbeiten und Untersuchungen des Eisens und der Schlacken in den verschiedenen Stadien des Puddelprocesses (S. 202) haben gezeigt, dass beim Puddeln die Oxydation des gebundenen Kohlenstoffes, Siliciums, Schwefels, Mangans und Eisens mehr durch den gebundenen Sauerstoff der Schlacke und der Zuschläge geschieht, als durch den der Luft, welcher nur beim Einschmelzen besonders wirksam ist. Anfangs löst das Eisen den unverbundenen Kohlenstoff wieder auf, daher unter Abscheidung des Siliciums als Kieselsäure der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zunimmt und der an Graphit verschwindet. Gleichzeitig oxydirt sich auch ein grosser Theil des Mangans. Erst nachdem diese Feinperiode beendigt ist, tritt die Kochperiode unter Abscheidung von Kohlenstoff und theilweiser Reduction von Eisen ein, wobei sich die abgeschiedenen Eisentheilchen in dem Zustande des Stahls befinden. In der dritten Periode tritt unter weiterer Entkohlung die Bildung des Weicheisens ein und in ihr wird der wesentlichste Theil des Phosphors, durch Aussaigerung von Phosphoreisen und Ferriphosphat, die in die Schlacke gehen, abgeschieden.

Phosphor wird beseitigt, indem man während des Puddelns in das geschmolzene Eisen das sog. Schafhäutl'sche Mittel, ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Thon einträgt. Nach Richter trägt Bleiglätte besser zur Oxydation des Schwefels des Roheisens bei als Braunstein. Man hat auch durch Zusatz von Flussspath (Henderson's Process), von Jod oder geeigneten Jodverbindungen wie Jodkalium zum geschmolzenen Eisen, Phosphor und Schwefel in Form von Jodverbindungen durch Verflüchtigung zu entfernen gesucht. Andere setzen Soda o. dgl. zu [1]).

Zur Entphosphorung des Eisens will Gordon (J. 1898) Cer, Thor u. dgl. seltene Erden zusetzen. — Zur Entschweflung will Gauharou (J. 1897) Natriumcarbid zusetzen, Saniter (J. 1894) Kalk und Chlorcalcium; letzteres Verfahren ist mit Erfolg im Martinofen versucht (J. 1895, 176).

Das Bestreben, beim Puddelprocess die Handarbeit immer mehr durch mechanische Hülfsmittel zu ersetzen, führte zunächst zum Maschinenpuddeln und zur Construction des mechanischen Puddlers, dann, weil durch mechanische Mittel zum Ersatz der Handarbeit keine vollständig befriedigenden Resultate erzielt wurden, zum Drehpuddeln, d. i. der beweglichen Oefen [2]). Weitaus die meisten Puddelwerke benutzen aber lediglich Handarbeit.

Man verarbeitet das Stab- oder Schmiedeisen, welches durch den Hammer von den Schlacken befreit worden ist, auf Walzwerken zu Rundeisen, Quadrateisen, zu Blech und Draht; feiner Draht wird gezogen [3]).

Das Stabeisen, Schmiedeisen, Schweisseisen, ist von hellgrauer Farbe, körnigem oder zackigem Bruche. Der Kohlenstoffgehalt beträgt meist 0,1 bis 0,8 Proc., von welchem nur Spuren mechanisch beigemengt sind. (Vgl. Fig. 196 S. 220.)

Schmiedeisen wird im glühenden Zustande in kaltes Wasser getaucht nicht härter und spröder und bleibt schmiedbar. Es ist weit weicher als das weisse und hellgraue Gusseisen und lässt sich leicht feilen, mit Meissel, Hobelmaschine u. dgl. bearbeiten; in der Weissglühhitze wird es weich, so dass es geschmiedet und zwei Stücke durch Hammerschläge, durch Walzen oder Pressen zu einem einzigen vereinigt werden können. Diese Schweissbarkeit nimmt mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes ab, die Härte nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt zu. Kohlenstoffarmes schmiedbares Eisen ist nicht härtbar. — Das durch die Herdfrischung oder durch Puddeln erhaltene Stabeisen ist mehr oder weniger mit fremden Stoffen verunreinigt. Schwefel macht das Eisen rothbrüchig, Silicium hart und mürbe (faulbrüchig), Phosphor kaltbrüchig, d. h. es lässt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber beim Erkalten schon beim Biegen.

Nach Jüptner (J. 1897) verursacht nur jener Antheil des Phosphors, welcher beim Auflösen des Metalles in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure als Phosphorwasserstoff gasförmig entweicht, Kaltbruch, während die in verdünnten Säuren unlöslichen Eisenphosphide nur im Falle sie eine ziemliche Grösse erreichen, bei der Weiterverarbeitung durch Drehen, Bohren u. s. w., durch ihre Härte unangenehm werden können. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, dass ein nach Umständen verschiedener Theil des Gasammtphosphorgehaltes des Eisens und Stahls sich in Form von Körnchen von Eisen- oder Manganphosphid abgeschieden hat, während

1) J. 1885, 53 u. 60; 1892, 188.
2) Vgl. J. 1875, 89; 1877, 52, 1124; 1884, 106.
3) Vgl. Karmarsch-H. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig, Baumgärtner). 1888.

der Rest des Phosphors mehr oder weniger gleichmässig durch die Grundmasse vertheilt ist. Während dieser letztere Antheil, der durch verdünnte Säuren als Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, einen mächtigen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials ausübt, sind die durch die Grundmasse vertheilten und von derselben eingeschlossenen Theilchen der Phosphide ohne Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Da das Manganphosphid zweimal so viel Phosphor enthält, als das Eisenphosphid, muss die Abscheidung der Phosphidkörnchen durch die Gegenwart von Mangan erleichtert werden, d. h. das Mangan muss der schädlichen Wirkung des Phosphors entgegenwirken.

Das Puddelverfahren hat wesentlich an Bedeutung verloren, ja es wird wahrscheinlich verdrängt durch das Siemens-Martinverfahren und das Bessemerverfahren (S. 202). Wie schwerfällig erscheint auch die Verarbeitung von 350 k Eisen im Puddelofen gegen die von 15000 k in der Birne.

Flusseisen. Neuerdings wird Schmiedeisen auch gegossen (Mitisguss). Andererseits liefert das Siemens-Martinverfahren und das Bessemerverfahren (S. 202) grosse Massen von Eisen gleicher chemischer Zusammensetzung, wie Schmiedeisen, zum Unterschied von Schweisseisen — Flusseisen genannt.

In Chemnitz ist seit 1890 eine Anlage zum Schmelzen von Schmiedeisen in Betrieb, deren Leistungen sehr befriedigen. Die Giessereianlage umfasst 4 nach Art der Bronzeschmelzöfen halb in den Fussboden eingebaute Schmelzöfen. Jeder Ofen (Fig. 167 u. 168) wird mit 6 Tiegeln von je 60 k Inhalt besetzt, von denen gleichzeitig zwei auf Garhitze gebracht werden. Die durch feuerfeste Deckel geschlossenen Tiegel T stehen paarweise in den Verbrennungskammern, die oben durch lose aufliegende, mit Beobachtungsöffnungen versehene Deckel geschlossen sind. Die Heizung erfolgt durch Mineralöl, und zwar ist die aus gusseisernen Oelträgern bestehende Verbrennungsvorrichtung in die Vorderwand des Ofens eingebaut. Das Oel wird aus dem Oelbehälter zunächst dem an der vorderen Seite befindlichen Napf a des oberen gusseisernen Oeltroges zugeführt, aus welchem es durch ein Ueberlaufrohr b in den Napf des nächsten Oeltroges gelangt u. s. w.; durch das Ueberlaufrohr des untersten Napfes gelangt das überfliessende Oel nach dem Ablaufgefäss G. Die Verbrennungsgase durchstreichen unmittelbar hinter den Oelkammern die Mischkammer K, in welcher sie mit der aus den Kanälen L zuströmenden vorgewärmten Luft gemischt werden. In einem besonderen Einsatzraum wird der aus reinstem Schweisseisen bestehende Schrott in nussgrosse Stücke zerkleinert und erhält nur bei Stahlgüssen entsprechende Zuschläge von Manganeisen u. s. w. Das im Tiegel geschmolzene Metall ist von einer schwachen Schlackenschicht bedeckt, sehr flüssig und so weiss, dass die Giesser und die sonst beim Giessen anwesenden Personen tiefblaue Brillen tragen müssen.

Fig. 167.

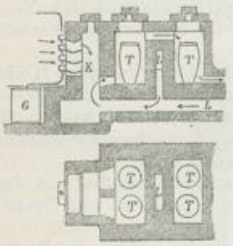
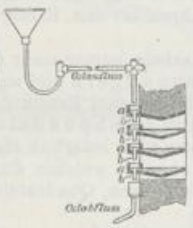


Fig. 168.



Es entsprechen die Eigenschaften des Mitisgusses der Formgebung nach am meisten dem Rothguss; das Mitismetall ist beim Giessen ausserordentlich geschmeidig, so dass es auch zierliche Formen gut ausfüllt und die gegossenen Stücke scharfe Abmessungen besitzen. Entsprechend der angewandten sehr hohen Wärme ist das Schwinden im Nachsaugen sehr erheblich. Die sonstigen Eigenschaften entsprechen genau denjenigen des Schmiedeisens. In der Bruchfläche zeigt der gegossene unbearbeitete Stab grob krystallinisches Korn; bei der ersten Bearbeitung ist er sehr weich; er lässt sich leicht mit Feile und Meissel bearbeiten, da die sonst bei gegossenen, geschmiedeten oder gewalzten Stücken vorhandene härtere Oberflächenhaut fehlt. Ausserdem erträgt er jede Bearbeitung mit dem Hammer; man kann ihn kalt ausrecken, zur Feder abhämmern oder auch wie Nieteisen zusammenstauchen. Die Dehnbarkeit des warm gemachten Mitisgusses ist unbegrenzt, seine Schweissbarkeit gleich der des am leichtesten schweissbaren Eisens. Die Festigkeit gegossener Stäbe beträgt rd. 26 k/qmm, die Dehnung

rd. 5 Proc., die Contraction rd. 20 Proc. Wird jedoch das Material unter dem Hammer warm ausgeschmiedet, so nehmen jene Eigenschaften ganz bedeutend zu. Man kann dann ohne Schwierigkeit eine Bruchfestigkeit von 40 k/qmm, eine Dehnung von 20 Proc. und eine Contraction von 50 Proc. erzielen, also etwa die gleichen Zahlen, die für bestes, zähestes Schweisseisen gelten (J. 1892).

Nach Wedding (J. 1896) macht man das Flusseisen um so kohlenstoffreicher, je mehr es neben Festigkeit auf Widerstand gegen Abnutzung ankommt. So wählt man solches zu Glockenguss mit 0,3 C, 0,35 Si, 0,8 Mn; für Maschinentheile mit 0,5 C, 0,2 Si, 0,5 Mn; für grössere Stücke (Herzstücke, Cylinder u. s. w.) mit 0,8 C, 0,25 Si und 0,6 Mn; für Walzen mit 1,1 C, 0,3 Si, 0,7 Mn; für Kanonenlafetten mit 0,39 C, 0,32 Mn, 0,56 Si; zu Getrieben für grosse Walzwerke mit 0,55 C, 0,20 Si, 0,85 Mn. Flusseisenwaaren zeichnen sich Gusseisenwaaren aus Roheisen gegenüber durch viel grössere Zugfestigkeit (bez. 12 und bis 70 k auf 1 qmm) und ihre Dehnung aus (meist 43 bis 60 k Zugfestigkeit, 14 bis 30 Proc. Dehnung und 40 bis 47 Proc. Querschnittsverminderung). Wenn Zähigkeit besonders in Rücksicht kommt, so gibt man 36 bis 40 k Festigkeit bei 27 bis 40 Proc. Dehnung und 40 bis 70 Proc. Querschnittsverminderung, dagegen, wenn bei nahezu Verzichtung auf Dehnung Festigkeit die Hauptsache ist, an 70 k und darüber für letztere. Man kann jetzt Waaren von einigen Kilogramm und solche von über 50 t Gewicht herstellen bei Benutzung mehrerer Flammöfen, deren jeder durchschnittlich 15 t, seltener 20 bis 22 t Fassungsraum hat. Schwierigkeiten beim Giessen macht die grössere Schwindung des Flusseisens (6 und mehr Proc. gegen 3 bis 4 Proc. beim Gusseisen), welche die Bildung von Lunkern im Inneren herbeiführt, ferner die grosse Fähigkeit des Flusseisens, um so mehr Wasserstoff zu absorbiren, je heisser und kohlenstoffärmer dasselbe, in Folge dessen blasige Güsse entstehen, durch Zusatz von Mangan, Silicium oder Aluminium einzuschränken oder zu verhindern. Während Mangan dem Eisen eine grössere Absorptionsfähigkeit ertheilt, so dass bei niederer Temperatur, d. h. beim Erstarren sich weniger Gase ausscheiden, so halten Silicium und Aluminium die Gase absorbirt und wirken noch mehr als Mangan darauf hin, dass die Blasenräume sich vermindern (vgl. J. 1897, 239). Es muss jedoch neben Silicium oder Aluminium immer Mangan (als Ferromangan zugesetzt) vorhanden sein, weil dasselbe den vom Eisen aufgenommenen und die Festigkeit beeinträchtigenden Sauerstoff vollkommener wegnimmt, als Silicium und Aluminium.

5) Siemens-Martinverfahren.

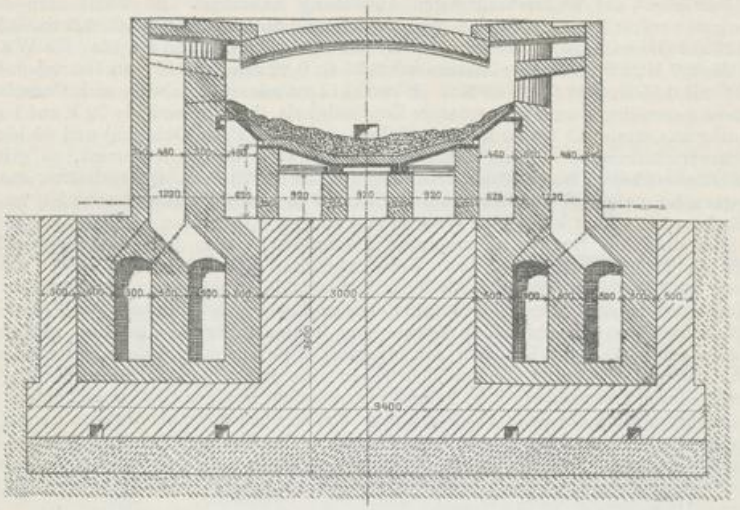
Beim Siemens-Martinverfahren geschieht die Entkohlung des Roheisens durch Zusatz von Eisenerz und Eisenabfällen in einen Siemens'schen Flammofen (vergl. S. 191). Fig. 169 (S. 198) zeigt den Durchschnitt eines solchen Ofens für 7 t mit Wärmespeicher für Gas und Luft (S. 73). Schonwälder (J. 1892) setzt die Auflager des Herdes auf besondere Träger. Man unterscheidet, wie beim Bessemerverfahren, Ofen mit saurem [1]) und mit basischem Futter.

Der mit Dinassteinen gefütterte Ofen wird durch mehrere Tage bis zur Schmiedeisenschmelzhitze langsam erhitzt, wobei sich die Herdsohle zu erweichen beginnt, welche dann behufs Verdichtung mit Eisenschlägeln bearbeitet wird. Dieser Vorgang wird einigemal wiederholt, damit die Sohle während des Betriebes keine Risse bekomme. Hierauf bringt man das Roheisen ein. Damit der im Roheisen befindliche Kohlenstoff nicht verbrenne, benützt man manganhaltiges graues Roheisen, dessen Silicium- und Mangangehalt den Kohlenstoff vor der Verbrennung schützt. Gewöhnlich pflegt die Roheisenmenge 10 bis 55 Proc. der ganzen Post auszumachen. Das geschmolzene und mit Schlacke bedeckte Eisen prüft man mit einem Haken, wobei die etwa noch nicht geschmolzenen Theile in die Mitte des Metallbades gezogen, die an der Sohle haftenden Theile aber vorsichtig abgelöst werden. Ist das Roheisen vollkommen geschmolzen, so überhitzt man das Metallbad und beginnt mit dem Zusatz der Stahlschienenenden und sonstigen Stahlabfälle. Die Schienenabfälle werden gewöhnlich partienweise im erhitzten Zustande eingetragen. Man legt zuerst die grösste Partie ein und schliesst die Thür, damit das überhitzte Bad die Abfälle langsam auflöst. Sollte die inzwischen ent-

1) Vgl. J. 1892, 185; 1893, 243; 1897, 212.

stehende Schlacke das Metallbad übermässig bedecken, so wird sie durch die Arbeitsthüre abgezogen. Diese Schlacke enthält nämlich nicht nur die aus dem Roheisen stammende SiO_2, sondern nimmt auch die aus der Ofenfütterung und dem Ofengewölbe

Fig. 169.



abgeschmolzenen Theile auf; sie ist in Folge dessen übermässig sauer, sehr zäh, bei hoher Temperatur eisenarm und graufarbig. Eine schwärzliche FeO-reiche Schlacke weist darauf hin, dass die Temperatur im Ofen nicht genügend hoch war. Nach jeder Aufgabe und Schmelzung einer Abfällepartie wird das Metallbad aufgerührt. Ist die letzte Abfallpartie geschmolzen und hat an der Oberfläche des Metallbades das Blasenspiel aufgehört, was ein Zeichen ist, dass der grösste Theil des Kohlenstoffs verbrannt sei, so wird eine Schöpfprobe genommen; das Probeklötzchen wird durch Ausschmieden und Biegen im gehärteten und ungehärteten Zustande wie bei dem Bessemern untersucht. Hat das Eisen die gewünschte Beschaffenheit, so wird abgestochen. Den Verlauf dieses Siemens-Martinprocesses z. B. auf dem Walzwerke in Graz zeigt folgende Tabelle: siehe S. 199.

Das basische Herdschmelzverfahren[1]) zur Entphosphorung ist von grosser Bedeutung geworden, nachdem man das basische Futter aus Magnesia oder Dolomit herstellen kann. Fig. 170 bis 172 zeigen einen geeigneten Ofen für Posten von 12 t. Das aus saurem Steinmaterial hergestellte Gewölbe wird von dem starken Ofengerüste getragen, während der obere saure Theil der Herdwände aus einzelnen in Kasten eingemauerten Theilen besteht, die nach Bedarf, z. B. bei Ausbesserungen des Ofens, um die an dem Ofengerüst drehbaren Arme *a* zurückgeklappt oder ganz ausgewechselt werden können. Durch diese Einrichtung werden die basischen Herdwände entlastet, was von grösstem Einfluss auf die Dauer des Ofens ist, weil das meiste basische Material gegen Druck äusserst empfindlich ist. Die basischen Steine bestehen aus todt gebranntem Dolomit, gemischt mit wasserfreiem Theer. Der obere auswechselbare

1) J. 1885, 55; 1887, 349; 1888, 267; 1889, 241; 1890, 309 u. 312; 1891, 189; 1893, 255; 1897, 211 u. 228.

Einsatz	Eisen			Schlacke					
	C	Mn	Si	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO
6 Uhr 40. 1. Einsatz, bestehend aus: 2100 k Vordernberger Roheisen (weiss), 1500 „ Löllinger Roheisen (grau), 1000 „ Stahlenden.									
Probe nach dem Einschmelzen	1,13	0,14	0,01	42,56	1,46	28,39	27,47	Sp.	—
9 Uhr 10. 2. Einsatz, bestehend aus: 500 k Radreifen, 500 „ Drehspänen, 2000 „ altem Kesselblech, 1000 „ Altschienen.									
Probe nach dem Schmelzen des 2. Einsatzes	0,69	0,11	—	42,94	1,53	22,23	31,47	—	—
11 Uhr 20. 3. Einsatz, bestehend aus: 3900 k Altschienen.									
Probe	0,27	0,13	—	48,03	1,76	18,48	30,15	0,78	—
12 Uhr 20. Probe	0,20	0,12	—	47,87	2,34	19,53	29,99	—	—
1 Uhr 40. Probe	0,12	0,08	—	48,90	2,01	19,37	28,88	—	—
1 Uhr 45. Zusatz von 120 k Silicium-Eisenmangan.									
Durchschnittsprobe des fertigen Eisens.	0,31	0,45	0,01	49,63	—	20,89	25,42	—	—

Fig. 170.

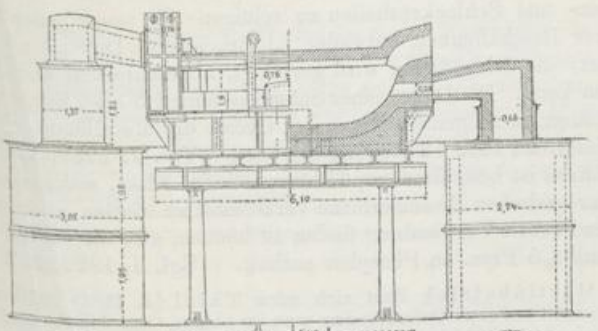


Fig. 171.

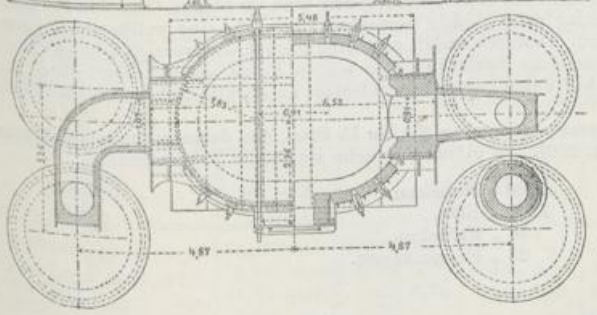
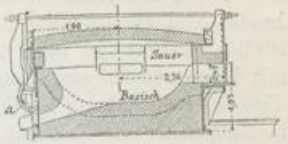


Fig. 172.



Theil der Wände wird aus gewöhnlichen sauren Steinen gebildet, die von dem basischen Futter durch eine Lage von Chromeisenstein oder etwas Retortenkohle, mit Kalk oder Magnesia und Theer gemischt, getrennt sind.

Ist der Ofen gehörig angeheizt, so breitet man auf dem Herde 5 bis 10 Proc. des Eisensatzes gebrannten Kalk oder die entsprechende Menge Kalkstein aus und setzt dann das Roheisen und die Eisen- und Stahlabfälle ein. Nach Schmelzung der Stoffe lässt man die wallende Schlacke so lange unberührt, bis sie sich von selbst beruhigt, und zieht sie dann durch die Thüre ab. Zeigt die Schöpfprobe, dass der Phosphor noch nicht vollkommen ausgeschieden ist, so füllt man neuerdings Kalkstein nach und gibt zur

Beförderung der Oxydation des Phosphors entweder reine Eisensteine oder mit Kalk gebundenen Walzensinter in Form von gebrochenen Ziegelstücken in das Metallbad. Wenn das Metallbad vollkommen zu kochen aufhört, rührt man es auf und zieht die von Neuem gebildete sehr zähe Schlacke ab; wenn sich das Material jetzt dem gewünschten Härtegrad entsprechend erweist, so gibt man in das Metallbad zu dessen Desoxydation Ferromangan, zum Zwecke der Entgasung aber, wenn sich eine solche nöthig erweisen würde, Ferrosilicium zu. Das letztere wird häufig erst in der Pfanne hinzugefügt.

Zeigt sich das Metallbad sehr kochend, dann kommt sowohl das Ferromangan, als auch das Ferrosilicium im erwärmten oder kalten Zustand in die Pfanne: wenn aber das Metallbad sich matt zeigt, so gibt man entweder nur das eine abschliessende Material oder beide im geschmolzenen oder erwärmten Zustand zu. Nach dem Eintragen ist das Metallbad aufzurühren, damit die Vermischung eine vollkommene sei. Die Menge des verwendeten Ferromangans pflegt gewöhnlich 1,2 bis 1,6 Proc. der aufzuarbeitenden Eisenmaterialien auszumachen. Die Ferrosiliciummenge schwankt gleichfalls zwischen 1,2 bis 1,6 Proc. Statt Ferromanganzusatz verwendet man vielfach 0,01 bis 0,02 Proc. Aluminium für Stahl, für Flusseisen 0,01 bis 0,1 Proc. Der Aluminiumzusatz ist so gross zu machen, dass das in der Kelle befindliche Metall sich merklich weder hebt noch senkt, wobei man lieber einige kleine Blasen wie die grossen Hohlräume hat (J. 1894, 219). Krupp (J. 1896) will zur Desoxydirung Aluminium oder Magnesium zusetzen. Bewährt hat sich die Kohlung mit Kohlenpulver (S. 209).

Nach dem Abstiche ist so wie beim sauer gefütterten Ofen die Sohle des Arbeitsherdes von anhaftenden Eisen- und Schlackentheilen zu reinigen; die ausgefressenen Stellen werden je nach ihrer Beschaffenheit entweder mit trockenem Dolomit oder mit Magnesitmehl ausgebessert; die Stichöffnung wird gereinigt, abgeschlossen, worauf die neue Beschickung beginnen kann. Die Dauer einer Schmelze nimmt 5 bis 7 Stunden in Anspruch; die Zeitdauer hängt im Allgemeinen von der Grösse des Metallbades ab; sie kann bei einem grossen Metallbad auch 12 Stunden betragen. (Vgl. J. 1898, 158.)

Das basische Martinverfahren ist besonders empfehlenswerth für Eisen, welches zu arm an Phosphor ist, um in der basischen Bessemerbirne verarbeitet zu werden, aber zu reich daran, um für den sauren Process Verwendung finden zu können, also für ein Roheisen, welches zwischen 0,1 und 1,5 Proc. an Phosphor enthält. (Vgl. J. 1893, 257.)

Thomasschlacke im Martinbetrieb lässt sich nach Thiel (J. 1898) erzielen durch die Vertheilung der Frischarbeit auf zwei Oefen, indem man im oberen Ofen den Procentsatz an Kalk bez. Kalksteinzuschlag sehr niedrig bemessen kann, da eine vollkommene Entphosphorung nicht angestrebt wird. Dadurch erzielt man eine phosphorsäurereiche, kieselsäurereiche und verhältnissmässig eisenarme Schlacke, also ein in Folge seiner chemischen Zusammensetzung und des dadurch bedingten hohen Procentsatzes an citratlöslicher Phosphorsäure wirksames Düngemittel. —

Bei Mitverwendung von Eisenerzen werden 20 bis 75 Proc. des darin enthaltenen Eisens als Flusseisen gewonnen (J. 1893, 250). Zu einem Versuche wurden z. B. verwendet:

5000 k Roheisen,
1200 „ Erze,
650 „ Kalkstein,
25 „ Ferromangan.

Das Roheisen enthielt:

Silicium	2,10 Proc.
Mangan	2,74 „
Phosphor	0,062 „
Kohlenstoff	2,94 „
Kupfer	st. Spur
Schwefel	0,015 „

Der Rotheisenstein hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	8,76	Proc.
Thonerde	1,49	„
Kalk	3,80	„
Magnesia	0,75	„
Phosphor	0,11	„
Schwefel	Spur	
Kupfer	Spur	
Mangan	0,57	„
Eisen	59,68	„

Die erhaltene Schlacke:

Kieselsäure	25,20	Proc.	
Thonerde	2,13	„	
Kalk	38,85	„	
Magnesia	11,77	„	
Phosphor	0,37	„	
Schwefel	Spur		
Manganoxydul	11,95	„	
Eisenoxydul	11,45	„	(Fe = 8,84 Proc.)

Das Flusseisen enthielt:

Silicium	0,067	Proc.
Mangan	0,360	„
Phosphor	0,019	„
Kohlenstoff	0,231	„

Umfassende Versuche wurden an einem Martinofen für 5 t mit basischer Zusetzung ausgeführt, indem 2 Beschickungen aus 60 Th. Roheisen, 30 Th. Stahlschrott und 8 Th. Spiegeleisen, und eine dritte aus 70 Th. Roheisen, 30 Th. Stahlschrott und 4 Th. Spiegeleisen geschmolzen wurden. Nachdem die Masse in Fluss war, wurde jede halbe Stunde eine Metall- und eine Schlackenprobe herausgenommen, ausserdem eine Schlackenprobe, A, nachdem die Beschickung zu $^1/_3$ und eine zweite, B, nachdem sie $^2/_3$ geschmolzen war, untersucht:

Metall	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	Stahl
Kohlenstoff	1,760	1,680	1,390	1,260	0,840	0,510	0,400	0,220	0,090	0,075	0,075	0,070	0,140
Silicium	0,075	0,075	0,070	0,090	0,080	0,060	0,060	0,040	0,035	0,030	0,018	0,010	Spur
Phosphor	1,400	1,370	1,320	1,110	0,990	0,900	0,810	0,700	0,620	0,460	0,180	0,085	0,075
Mangan	0,100	0,100	0,115	0,090	0,100	0,080	0,090	0,075	0,085	0,100	0,125	0,120	0,370
Schwefel	0,180	0,169	0,162	0,150	0,145	0,140	0,145	0,147	0,137	0,133	0,120	0,111	0,089

Schlacke	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	13
Kieselsäure	14,40	—	23,60	—	—	—	—	—	—	—	17,40
Eisenoxyd	6,81	0,40	0,73	3,80	0,77	0,90	2,60	2,30	1,60	1,17	1,64
Eisenoxydul	44,20	21,50	8,07	6,75	7,28	6,21	6,35	7,38	4,77	5,31	4,53
Thonerde	6,80	—	7,00	—	—	—	—	—	—	—	7,50
Manganoxydul	2,04	—	8,15	—	—	—	—	—	—	—	4,60
Kalk	14,00	—	38,10	—	—	—	—	—	—	—	44,00
Magnesia	0,84	—	1,28	—	—	—	—	—	—	—	2,80
Phosphorsäure	10,00	—	12,45	—	—	—	—	—	—	—	15,75
Met. Eisen	38,90	17,09	6,79	7,93	6,10	5,40	6,90	7,41	4,80	4,90	4,63

Die Ausscheidung der Stoffe aus dem Eisen in dem basischen Flammofen, der basischen Birne und dem Puddelofen ist in den Schaulinien, Fig. 173 bis 175, dargestellt. Die Vorgänge in dem basischen Flammofen haben, wie die Linien zeigen, die grösste Aehnlichkeit mit denen im Puddelofen. Die Phosphor- und Schwefellinien verlaufen in gleicher Weise, ein Unterschied besteht nur in der Menge der abgeschiedenen Stoffe. Bei dem Siemens'schen Verfahren werden 18 bis 19 Proc. des Phosphors mehr abgeschieden als im Puddelofen, während umgekehrt dieser 5 Proc. des Schwefels mehr oxydirt als ein basischer Flammofen. In beiden Oefen werden in den beiden ersten Zeiteinheiten fast das ganze Silicium und Mangan in die Schlacken übergeführt und etwa 40 Proc. Phosphor entfernt. Die Linien, welche die Oxydation

Fig. 173.

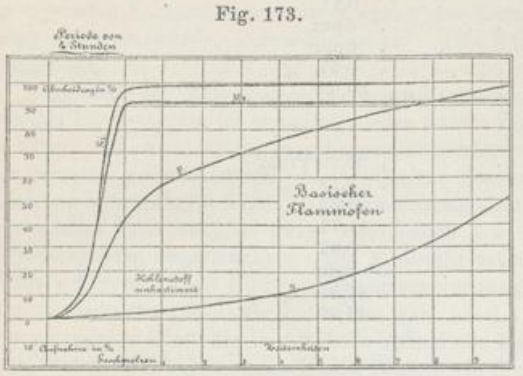


Fig. 174.

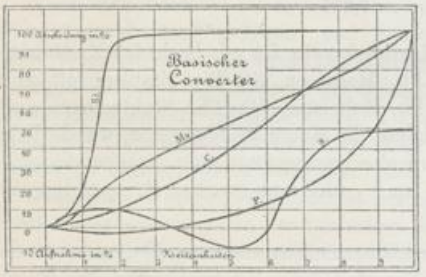
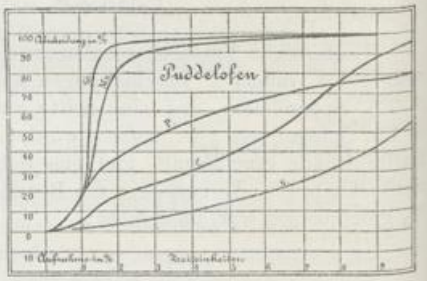


Fig. 175.



in der basischen Birne anzeigen, nehmen einen ganz andern Verlauf als die des basischen Flammofens, obwohl die Resultate gleich sind, welche durch die Oxydation erlangt werden. Nur die Siliciumlinie gleicht denen der anderen Processe. Die Abscheidung des Kohlenstoffs im basischen Flammofen ist so unregelmässig, dass dieselbe nicht durch eine Linie dargestellt werden konnte.

6) Bessemerverfahren.

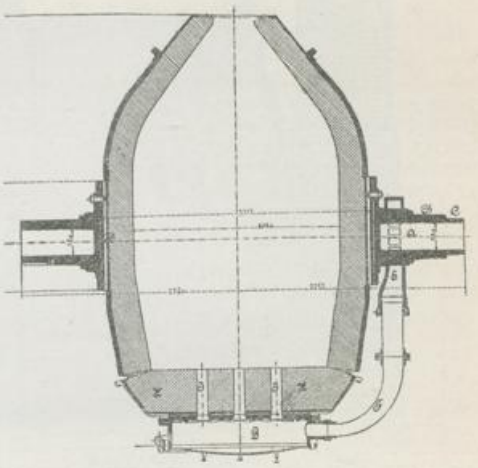
Bei dem von J. Bessemer[1]) in Sheffield im J. 1856 erfundenen Verfahren der Stahlbereitung (Bessemern, Windfrischen) wird in flüssiges Roheisen gepresste Gebläseluft geleitet, wobei sich dann ohne Zuthun besonderen Brennstoffes durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen eine zur Unterhaltung des Processes hinreichend hohe Temperatur erzeugt und Ferrosilicat sich bildet, welches Oxyduloxyd aufnimmt und wie bei den anderen Frischprocessen dadurch oxydirend auf den Kohlenstoff und sonstige fremde Beimengungen wirkt. Phosphor wird nur beim basischen Verfahren, Schwefel in nur sehr geringer Menge, Kupfer, Nickel und Kobalt werden gar

1) J. 1885, 76; 1886, 125; 1887, 363; 1890, 305; 1894, 209; 1897, 226.

nicht abgeschieden. Dabei setzt man den Oxydationsprocess entweder so weit fort, dass Schmiedeisen, bez. Flusseisen sich bildet, und verwandelt dieses dann durch Zusatz von reinem kohlenstoffreichen und manganhaltigen Roheisen (Spiegeleisen, Ferromangan) in Stahl, oder man entfernt den Kohlenstoff nur so weit, das gerade Stahl entsteht. Während beim Bessemern 15 t Roheisen nur 10 bis 20 Minuten Zeit erfordern, bedarf es zur Verarbeitung von 15 t Roheisen beim Herdfrischen etwa 4 Wochen, beim Puddeln 4 Tage.

Der Apparat besteht aus einem birnenförmigen Gefäss (Retorte, Frischbirne, Converter) von Eisenblech, innen mit feuerfester Masse ausgekleidet und um zwei wagerechte Zapfen drehbar. Eine für 15 bis 18 t Roheisenfüllung bestimmte Birne hat z. B. einen lichten Durchmesser von 2,62 m, eine lichte Höhe von 4,44 m und einen äusseren Durchmesser von 3,353 m. Der hohle Windzapfen *A* (Fig. 176) ist durch Schrauben an dem mittleren, den Converter umschliessenden Ring befestigt. *B* ist der Laufzapfen, *C* der Kuppelungszapfen, welcher durch eine Stopfbüchse mit der Windleitung luftdicht verbunden ist. Durch eine Anzahl rechteckiger Oeffnungen *D* tritt der Wind aus dem Innern des Zapfens in den Ringkanal *E* ein, an welchen sich nach unten die aus Eisenblech hergestellte Rohrleitung *F* anschliesst, welche in die unter dem Losboden *H* befindliche Windkammer *G* mündet. Von hier bläst die Luft durch 21, mit je 10 Bohrungen von 12,7 mm lichtem Durchmesser versehenen Düsen *J* von 146 mm äusserem Durchmesser in den Converter. Oft nimmt man auch mehr Düsen.

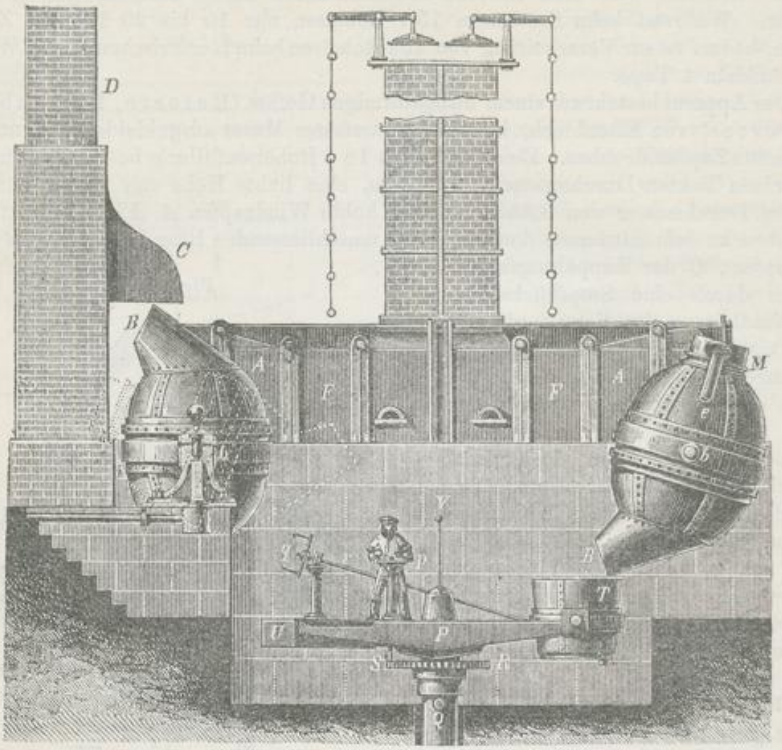
Fig. 176.



Beim Betriebe wird die Birne gehörig angewärmt, hierauf werden 5 bis 15 t Eisen aus dem Hochofen (vgl. S. 170) oder in Flammöfen *F* (Fig. 177 S. 204) oder Kupolöfen geschmolzen in einer Rinne durch den Hals der um etwas mehr als 90° geneigten Birne *A* (in Fig. 177 links punktirt angedeutet) so in dieselbe eingelassen, dass dasselbe nicht in die Düsenöffnungen im Boden eintritt und diese verstopft. Hierauf wird die Birne aufgerichtet und der Wind angelassen, welcher eine so starke Pressung (1,4 bis 1,8 Atm.) haben muss, dass er dem in die Düsenöffnungen eindringenden Eisen hinreichend Widerstand leistet und sich in feinen Strahlen darin vertheilt. In der damit beginnenden ersten Periode (Fein- oder Verschlackungsperiode) oxydiren sich unter Erzeugung einer den Schmelzpunkt des Schmiedeisens übersteigenden Temperatur Silicium, Mangan und ein Theil Eisen, es entsteht eine aus Eisen- und Manganoxydulsilicat bestehende Schlacke und der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über, ohne dass erhebliche Mengen davon verbrennen. Als Kennzeichen zur Beurtheilung des fortschreitenden Processes dienen hauptsächlich die Beschaffenheit der aus der Mündung *B* in den Schornstein *CD* tretenden Flamme, der Funken und des Auswurfes, sowie auch das Verhalten der Flamme im Spectroskope und das Aussehen genommener Proben. Während etwa der ersten 4 Minuten ist keine Flamme sichtbar, dann zeigt sich in den folgenden beiden Minuten eine kleine gespitzte Flamme und nach 6 bis 8 Minuten eine unstäte Flamme mit Explosionen, während in diesen drei Zeit-

punkten mittels des Spectroskops anfangs ein schwaches continuirliches Spectrum von Funken glühenden Metalles, dann ein helles Spectrum mit Natriumlinienblitzen und

Fig. 177.



zuletzt ein helles Spectrum mit bleibender Natriumlinie, rother Lithiumlinie und beiden Kaliumlinien hervortritt.

Mit den Explosionen beginnt die zweite Periode (die Eruptions- oder Kochperiode), in welcher durch das jetzt reichlich gebildete Eisenoxyduloxyd der Kohlenstoff verbrannt wird, in Folge heftiger und reichlicher Kohlenoxydgasbildung die Masse aufsteigt (kocht) und Schlacken- und Eisentheilchen lebhaft aus dem Halse der Retorte geworfen werden. Die Flamme wird hell und dicht, dann nach unten hell und minder dicht, während vor dem Spectroskop neben den erwähnten Linien helle Kohlenoxydlinien in Roth, Grün und Blau, dann die hellen Kohlenoxydlinien in Grün deutlicher hervortreten. Nach etwa 14 Minuten von Beginn des Processes an ist diese Periode beendigt, in der nun folgenden dritten Periode (Garfrischperiode) ist das Bad ruhiger geworden, die Eruptionen haben aufgehört und es wird neben dem noch rückständigen Kohlenstoff viel Eisen verbrannt, welches sich, indem die Flamme weniger hell und kleiner wird, an einem lebhaften Funkenregen zu erkennen gibt. Mit dem Verschwinden der Flamme und dem Uebergang der grünen Kohlenoxydlinie in ein continuirliches Spectrum ist der Kohlenstoff nach etwa 18 bis 20 Minuten verbrannt und oxydirtes Eisen da. Das Eisen ist am Ende der dritten Periode als entkohltes Eisen (als Schmiedeeisen) vorhanden. Will man nun Stahl darstellen, so wird zur

Kohlung bei abgestelltem Winde die Birne geneigt und durch deren Hals so viel flüssiges, manganreiches Spiegeleisen oder Ferromangan hinzugesetzt, dass man Stahl von einem bestimmten Kohlenstoffgehalt erhält. Hierauf richtet man die Birne wieder auf und lässt sich entweder die Massen nur mischen oder leitet noch einen Augenblick des besseren Mischens wegen Wind durch. Nun wird die Birne gekippt (rechts) und der erhaltene Stahl in die Giesspfanne *T*, und von dieser mittels des hydraulischen Krahnes *P* in die Formen gegossen. Durch Getriebe *p* und Räder *S* und *R* kann der Krahn um seinen Zapfen *Q* gedreht, mittels *qr* die Pfanne *T* gekippt werden. Die Blechwand *V* soll den Arbeiter schützen, das Gegengewicht *U* die Platte *P* im Gleichgewicht halten. —

Amerikanische Stahlwerke arbeiten mit niedrigem Siliciumgehalte. Folgende Zusammenstellung zeigt den Gang einer Hitze und die dazu gehörende Schlacke in South Chicago:

	Metall					Schlacke								
	C	Si	S	P	Mn	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	P	S
Roheisen . .	3,10	0,98	0,06	0,101	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 Min. 0 Sec.	2,94	0,63	0,06	0,104	0,09	42,40	5,63	4,31	40,29	6,54	1,22	0,36	0,008	0,009
3 Min. 20 Sec.	2,71	0,33	0,06	0,106	0,04	50,26	5,13	0,96	34,24	7,90	0,91	0,34	0,008	0,009
6 Min. 3 Sec.	1,72	0,03	0,06	0,106	0,03	62,54	4,06	1,93	21,26	8,79	0,88	0,34	0,010	0,014
8 Min. 8 Sec.	0,53	0,03	0,06	0,107	0,01	63,56	3,01	2,63	21,39	8,88	0,90	0,36	0,014	0,008
9 Min. 10 Sec.	0,04	0,02	0,06	0,108	0,01	62,20	2,76	2,90	17,44	13,72	0,87	0,29	0,010	0,011
Spiegel . .	4,64	0,35	0,00	0,139	14,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stahl . . .	0,45	0,04	0,06	0,109	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 178.

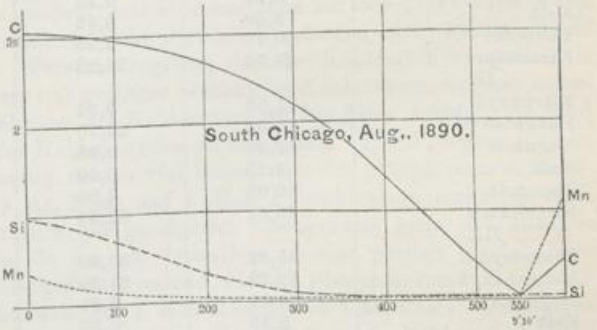


Fig. 178 zeigt diese Vorgänge in Schaulinien; zum Vergleich zeigt Fig. 179 den englischen Typus mit niedriger Anfangstemperatur und hohem Siliciumgehalt, Fig. 180 den deutschen Typus mit hoher Anfangstemperatur und hohem Siliciumgehalt, Fig. 181 den schwedischen Typus mit niedrigem Siliciumgehalt und hoher Anfangstemperatur. — Wie vorherzusehen war, vermögen die kleinen Mengen des vorhandenen Silicium und Mangan nicht der schnellen Oxydation des Kohlenstoffes entgegenzuwirken, ungeachtet der sehr niedrigen Anfangstemperatur. Die hohe Anfangstemperatur der deutschen und schwedischen Typen lässt die Verbrennung

Fig. 179.

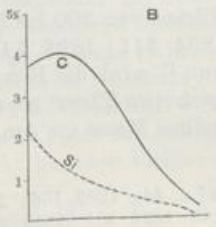


Fig. 180.

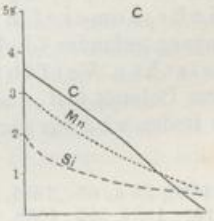
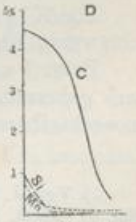


Fig. 181.



des Kohlenstoffes sofort eintreten, bei den englischen dagegen steigt in Folge der niedrigen Temperatur und des hohen Siliciumgehalts anfangs der Kohlenstoffgehalt (vgl. J. 1890, 325). Tholander macht auf den Stickstoffgehalt des Bessemereisens aufmerksam.

Dahlems hat den Bessemerprocess in vier schwedischen Hütten analytisch verfolgt.

	Langshyttan	Nykroppa	Bangbro	Westanfors
Roheisen.				
Kohlenstoff	3,94	4,35	4,00	4,22
Silicium	1,14	0,88	1,02	1,06
Mangan	0,64	1,15	1,83	5,12
Metall.				
I. Probe Zeit	2 Min. 15 Sec.	2 Min. 30 Sec.	3 Min.	4 Min. 15 Sec.
Kohlenstoff	4,02	4,01	4,03	4,02
Silicium	0,04	0,10	0,03	0,43
Mangan	0,12	0,15	0,22	3,26
II. Probe Zeit	4 Min. 30 Sec.	5 Min. 30 Sec.	4 Min. 45 Sec.	8 Min. 35 Sec.
Kohlenstoff	1,10	1,00	0,90	1,30
Silicium	0,03	0,05	0,03	0,12
Mangan	0,12	1,15	0,12	0,85
III. Probe Zeit	5 Min. 30 Sec.	6 Min. 30 Sec.	5 Min. 45 Sec.	9 Min. 20 Sec.
Kohlenstoff	0,05	0,08	0,10	0,55
Silicium	0,01	0,04	0,03	0,07
Mangan	0,06	0,08	0,09	0,43
Schlacke.				
I.				
Eisenoxyd	34,72	13,50	14,20	4,20
Manganoxyd . . .	13,95	29,76	26,31	46,38
Magnesia	0,24	0,23	0,22	0,54
Kalk	2,60	0,42	0,62	1,26
Thonerde	0,78	2,28	2,86	3,08
Kieselsäure . . .	48,76	53,26	55,26	45,87
II.				
Eisenoxyd	21,08	9,34	18,52	6,24
Manganoxyd . . .	13,48	23,70	31,01	52,26
Magnesia	0,30	0,28	0,14	0,29
Kalk	3,25	0,60	0,38	0,70
Thonerde	0,98	3,90	2,70	2,49
Kieselsäure . . .	59,82	62,34	47,20	39,07
III.				
Eisenoxyd	35,82	30,60	31,19	9,45
Manganoxyd . . .	12,29	21,39	25,43	48,92
Magnesia	0,21	0,21	0,11	0,46
Kalk	2,35	0,38	0,32	1,00
Thonerde	0,72	2,14	2,24	2,94
Kieselsäure . . .	48,48	44,54	40,50	37,63

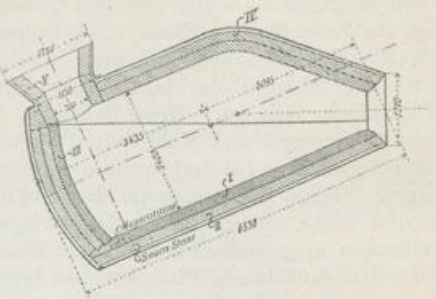
Die Kleinbessemerei in Birnen von 300 bis 600 k Inhalt hat in Deutschland noch wenig Eingang gefunden (J. 1894, 211; 1896, 147; 1898, 146).

Beim basischen Verfahren[1]) wird die Birne mit aus einem Gemische von stark gebranntem Dolomit und wasserfreiem Theer gepressten Steinen ausgesetzt, der auswechselbare Boden wird aus derselben Masse um den Düsen entsprechende hölzerne

1) Vgl. J. 1880, 33 u. 66; 1881, 37 u. 46; 1882, 106; 1883, 101, 129 u. 136; 1884, 119; 1885, 81; 1886, 141; 1887, 362; 1888, 263; 1893, 261; 1894, 201; 1896, 143; 1897, 233.

oder eiserne Nadeln herum eingestampft. Der Boden hält 25 bis 40, die Seitenfütterung 150 bis 200 Hitzen aus. Man gibt in die vorgewärmte Birne gebrannten Kalk, etwa 10 Proc. des Eisens, lässt das Eisen zufliessen und bläst.

Fig. 182.



Das von den Hochöfen gelieferte Eisen ist nicht gleichmässig. Er ist daher ein wesentlicher Fortschritt, das Eisen aus den Hochöfen in Roheisenmischer (Fig. 182) abzulassen, aus welchen dann die Bessemerbirnen gefüllt werden[1]). Der Mischer fasst 100 bis 150 t Roheisen. Beachtenswerth ist hier die Abscheidung von Schwefel als Schwefelmangan (J. 1891, 187; 1893, 269; 1894, 194 u. 201).

Das Roheisen für das basische Verfahren soll folgende Zusammenstellung zeigen:

Phosphor	1,90 bis 2,70 Proc.
Mangan	1,10 „ 2,00 „
Silicium	0,20 „ 0,50 „
Kohlenstoff	3,20 „ 3,60 „
	6,40 bis 8,80 Proc.

Besonders soll der Siliciumgehalt nicht über 0,5 Proc. betragen (J. 1896, 156).

Finkener (J. 1884, 140) zeigte, dass zunächst der Gehalt an Silicium und Mangan abnimmt, dann der an Kohlenstoff und endlich der an Phosphor und Mangan, falls das letztere nicht schon mit dem Silicium verschwunden ist. Die Entfernung dieser Stoffe ist die Folge ihrer Oxydation und der Eigenschaft der Oxydationsproducte, sich von dem flüssigen Eisen zu sondern, was aber nur dann vor sich gehen kann, wenn die sich abscheidenden Stoffe unter den obwaltenden Umständen nicht wesentlich auf einander zersetzend einwirken. Versuche ergaben, dass der Kohlenstoff wesentlich als Kohlenoxyd entweicht, mit einem nur geringen Gehalte an Kohlensäure, welcher so bemessen ist, dass die Sauerstoffabgabe der Kohlensäure an das Eisen ausgeglichen wird durch die Kohlenstoffabgabe des Kohlenoxydes an das Eisen. Der Phosphor wird zu Phosphorsäure oxydirt, gleichzeitig mit so viel Eisen, dass ein phosphorsaures Eisenoxydul entsteht, in welchem 3 At. Eisen auf 1 Mol. Phosphorsäure enthalten sind. Eine Verbindung der Phosphorsäure mit geringerem Eisengehalte kann sich aus dem flüssigen Eisen nicht absondern, da sie von demselben zersetzt werden würde. Das Silicium wird in Kieselsäure übergeführt, welche wie die Phosphorsäure als Oxydulverbindung in die Schlacke geht, wohl auf 1 Mol. Kieselsäure 1 At. Eisen oder Mangan enthaltend. Der in die flüssige Masse eintretende Sauerstoff wird zunächst sämmtliche Bestandtheile derselben verbrennen, mit denen er gerade in Berührung kommt und zwar um so rascher, je höher die Temperatur (J. 1897, 228); aber von den entstehenden Verbindungen können nur solche unzersetzt bleiben, welche mit der flüssigen Masse zusammen beständig sind. So lange Silicium vorhanden ist, vermindert sich der Kohlenstoffgehalt nicht; es wird entstehendes Kohlenoxyd zersetzt werden unter Bildung von Silicat und Kohlenmetall. Das Siliciumeisen wirkt so reducirend, dass es aus dem normalen Eisenoxydulsilicat einen Theil des Eisens zu Metall reducirt. Das leichter reducirbare Phosphat kann nicht bestehen bleiben: es zersetzt sich mit Siliciummetall

1) J. 1894, 196; 1896, 146; 1897, 233.

zu Silicat und Phosphormetall; eine Abnahme des Phosphors findet nicht statt, so lange Silicium vorhanden ist. Aehnlich wie durch Silicium der Phosphor wird das Eisen durch Mangan vor Oxydation geschützt; das Hauptproduct der Oxydation ist zu Anfang zweifach kieselsaures Manganoxydul. Nach der Entfernung des Siliciums kann Kohlenoxyd auftreten mit einem gewissen Gehalte an Kohlensäure, welcher sich mit Abnahme des Kohlenstoffes im Eisen etwas vermehren wird. Phosphorsaures Mangan- oder Eisenoxydul bildet sich noch nicht in erheblichem Maasse, aber doch schon in deutlich merkbarer Menge: das entstehende wird grösstentheils durch das noch vorhandene Kohleneisen reducirt. Diese Reduction kann nur unter der Annahme dem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure zugeschrieben werden, dass die reducirende Kraft des Gasgemenges bei Steigerung der Temperatur erheblicher wächst als die des Kohleneisens. Gegen die Annahme, dass Kohlenoxyd reducirend auf phosphorsaures Eisenoxydul wirke, spricht ferner der geringe Phosphorgehalt des aus den verschiedenen Schlacken ausgesuchten metallischen Eisens. Ist Kohleneisen das Reductionsmittel, so trifft das entstehende Phosphoreisen gleich mit Eisen zusammen und es ist keine Veranlassung vorhanden zur Bildung von an Phosphor reichem Eisen. Ist der Kohlenstoff verschwunden, so geht die Absonderung des phosphorsauren Eisens vor sich. Das Schwefeleisen bleibt auch nach der Entphosphorung unzersetzt. Nach Zusatz des Spiegeleisens nimmt der Phosphorgehalt des Eisens durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul durch Kohleneisen zu. Fig. 183 zeigt diese Veränderungen des Eisens und Fig. 184 die der Schlacke bei einem Versuche in Hörde (vgl. S. 202).

Fig. 183.

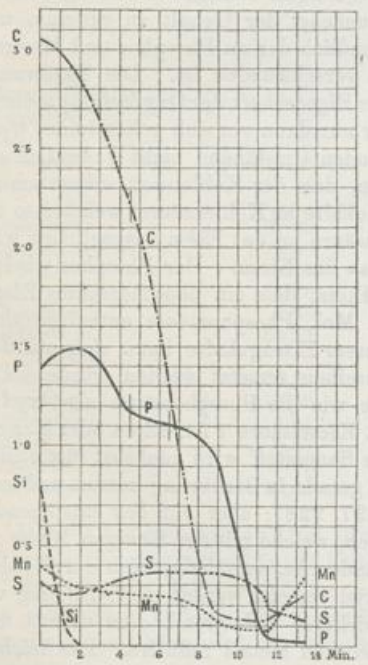
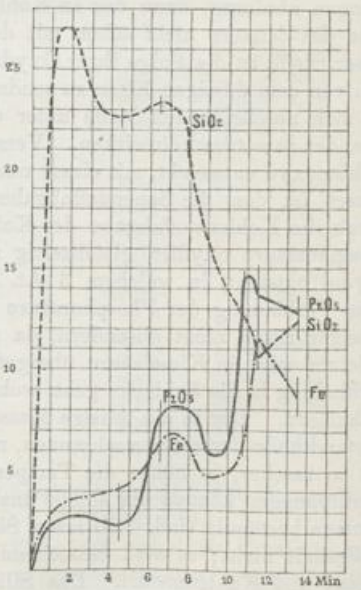


Fig. 184.



Nach Hilgenstock (J. 1886, 129) ist das vierbasische Kalkphosphat, $C_4P_2O_9$, der Träger des basischen Verfahrens. Bei einem Roheisen, welches mit 3 Proc.

Phosphor, 1 Proc. Mangan, 0,15 Proc. Silicium, 2,7 Proc. Kohlenstoff und 0,15 Proc. Schwefel in die Birne gelangt, ist das Silicium sehr bald fort, es beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffes und mit ihr die Oxydation des Mangans und auch des Phosphors, so dass nach der Entkohlung des Bades dasselbe noch 0,01 bis 0,02 Proc. Silicium, 0,10 bis 0,15 Proc. Kohlenstoff, 0,2 bis 0,3 Proc. Mangan, 1,5 bis 2 Proc. Phosphor, 0,10 bis 0,12 Proc. Schwefel enthält. Nach der nunmehr beginnenden Entphosphorungsperiode, während welcher meistens ein Kühlen des Metalles nöthig werden wird, zeigt das Bad 0,008 bis 0,01 Proc. Silicium, 0,06 bis 0,14 Proc. Kohlenstoff, 0,07 bis 0,25 Proc. Mangan, 0,05 bis 0,07 Proc. Phosphor, 0,08 bis 0,09 Proc. Schwefel, aber auch schon bis 0,3 Proc. Sauerstoff.

Nach der Reduction des Bades durch Ferromangan führt dasselbe als fertiger Stahl: 0,008 bis 0,01 Proc. Silicium, 0,10 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff, 0,35 bis 0,45 Proc. Mangan, 0,06 bis 0,09 Proc. Phosphor, 0,04 bis 0,06 Proc. Schwefel.

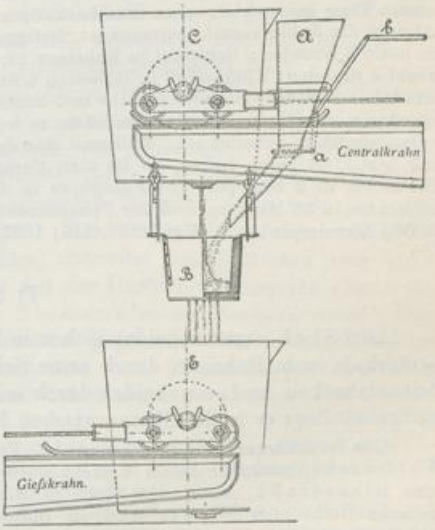
Thermochemie des Bessemerverfahrens ist noch etwas unsicher (vgl. J. 1898, 146).

Das Scheibler'sche Verfahren mit zwei Schlacken hat sehr wenig Anwendung gefunden (J. 1886, 41; 1894, 203).

Die Schlacke[1]). Das basische Verfahren liefert jährlich etwa 1 Million Tonnen Schlacke mit 30 bis 37 Proc. phosphorsaurem Kalk; ihre Nutzbarmachung für die Landwirthschaft ist daher von höchster Bedeutung. Anfangs wurde sie in der verschiedensten Weise verarbeitet, jetzt wird sie lediglich möglichst fein gepulvert, da sich gezeigt hat, dass sie in diesem Zustande bereits bodenlöslich ist. (Ausführlich bei Düngemittel.)

Die Rückkohlung des entphosphorten Eisens mit fester Kohle[2]) ist besonders für das basische Eisen wichtig. Als Kohlungsmaterial eignet sich Holzkohle und Koks oder ein Gemenge von Kalk mit Kokspulver. Etwa 85 Proc. der zugesetzten Kohle werden von dem Stahl aufgenommen, die übrigen 15 Proc. verstauben oder verbrennen, so dass, wenn der Stahl durchflossen ist, auch aller Koks verzehrt ist. In der Praxis wird der Koks von dem Stahl schon verzehrt, ehe alles durch das Filter gegossen ist. Der Rest des Stahles wird dann direct in die Pfanne gegossen. Die Vorrichtung zum Kohlen von geschmolzenem Eisen des „Phönix" besteht aus einem trichterförmigen Eisenblechbehälter *A* (Fig. 185), welcher zum Aufnehmen des Koks dient, und der Kohlungspfanne *B*. Diese besteht aus einem eisernen, mit Futter ausgekleideten Behälter, dessen Boden oder Seitenwandungen mit Durchlassöffnungen versehen sind. Behufs Vornahme der Kohlung wird der Behälter *A* mit einer dem ge-

Fig. 185.



1) J. 1882, 35 u. 38; 1883, 51; 1884, 40; 1885, 22; 1886, 129; 1887, 279; 1888, 233; 1889, 199; 1890, 244; 1892, 140.

2) J. 1889, 240; 1890, 320; 1894, 226; 1897, 177 u. 237; 1898, 159.

wünschten Kohlungsgrad entsprechenden Menge Koks beschickt. Sodann lässt man aus der über der Kohlungspfanne befindlichen Sammelpfanne *C* so viel flüssiges Eisen in die Kohlungspfanne fliessen, dass die Auslassöffnung etwa 100 mm hoch bedeckt ist. Hierauf öffnet man den Schieber *a* mittels des Hebels *b* und lässt das Kohlungsmaterial allmählich zu dem ebenfalls weiter in die Kohlungspfanne fliessenden Eisen gelangen. Das gekohlte Eisen fliesst durch den durchlochten Boden oder die Oeffnung in der Seitenwand in die unter der Kohlenpfanne befindliche Giesspfanne *E* ab, aus welcher es dann in gewöhnlicher Weise zu Blöcken gegossen wird. Ferromangan, gemischt mit Kalk und Kohle, soll gleichzeitig die Entschweflung bewirken (1897, 237).

Für die Ausbreitung des basischen Verfahrens in Deutschland war besonders die chemische Betriebsaufsicht durch die sogen. Schnellmethoden wichtig. Wohl kein Thomaswerk gibt es heute, in welchem nicht alle Rohstoffe vor Verbrauch untersucht werden und welches seine fertigen Producte versendet, bevor deren chemische Bestandtheile bekannt wären. Das bedingt gewaltige Massen von Untersuchungen im Laboratorium, die nur zu bewältigen sind durch eine grosse Anzahl von Leuten, gute Einrichtungen für Massenbetrieb und durch gute Schnellmethoden. So wurden in einem Laboratorium eines grösseren Thomaswerkes, in der Zeit vom 1. Juli 1896 bis 1. Januar 1897, bei 133 000 t (8351 Sätze) Erzeugung durch 3 Chemiker, 6 Gehilfen und 7 Hilfsarbeiter für Entnahme von Proben, Zerkleinerung derselben u. s. w. 59 076 Proben chemisch untersucht. Das entspricht einem Durchschnitt von täglich 400 Untersuchungen. Darunter befanden sich 170 Mangan-, 70 Schwefel-, 90 Phosphor- und 70 andere Bestimmungen, wie Kohlenstoff, Phosphorsäure, Aschen u. dgl. Dass, um solche Massen zu bewältigen, zunächst im Laboratorium neben dem nothwendigen Raume die Apparate für jeden einzelnen Körper batterieweise aufgestellt sein müssen und in Bezug auf Gefässe, Wiegevorrichtung u. s. w. die grösste Ordnung herrschen muss, dazu zur Vorbereitung der Proben alles in mechanisch betriebenen Vorrichtungen vorhanden sein muss, ist selbstverständlich. In dem erwähnten Laboratorium besteht zu diesem Zwecke eine eigene Locomobile für Abdampfvorrichtungen und Betrieb der Zerkleinerungsapparate. Vor allen Dingen aber müssen die Untersuchungsmethoden Vereinfachungen erfahren, die gestatten, in bedeutend kürzerer Zeit und mit weniger Arbeitsaufwand genügend genaue Resultate zu geben, als dieses früher der Fall war. Phosphor, Schwefel, Phosphorsäure, Kohlenstoff u. s. w. werden maassanalytisch bestimmt, und so kommt es, dass beispielsweise in dem angezogenen Laboratorium alle vorhin genannten 400 Bestimmungen an einem Tage in nachfolgenden Zeitabschnitten, jedesmal vom Einbringen der Probe ab bis zur Abgabe der Zahlenresultate gerechnet, fertiggestellt werden: Mangan in Roheisen $4^1/_2$ Stunden; in Stahl 3 Stunden; Schwefel in Roheisen 12, in Stahl 10 Stunden; Phosphor in Roheisen 5, in Stahl 4 Stunden; Kohlenstoff in Roheisen 6 Stunden, in Stahl 45 Minuten; Silicium 20 Stunden, Phosphorsäure in 3 Stunden; Asche in 5 Stunden u. s. w. Daraus folgt die praktische Nutzanwendung, dass kein Material die Hütte zu verlassen braucht, ohne dass dessen chemische Zusammensetzung bekannt sei. Will man eine der vorgenannten Untersuchungen für einen Specialfall besonders rasch haben, so ist eine Feststellung des Mangans in Stahl in 20 Minuten, des Schwefels in 2 Stunden, des Phosphors in 30 Minuten, des Kohlenstoffs in 30 Minuten, des Siliciums in 30 Minuten und der Phosphorsäure in 1 Stunde zu erledigen. Dazu kommen noch 10 000 Zerreissproben. (Vgl. 1896, 146; 1897, 232.)

7) Stahl.

Der Stahl unterscheidet sich vom Roh- und Schmiedeisen durch seinen Kohlenstoffgehalt, vom Roheisen durch seine Schweissbarkeit, vom Schmiedeisen durch seine Schmelzbarkeit, und von beiden durch seine Härtbarkeit. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt liegt er in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeisen.

Der in früherer Zeit direct aus den Erzen dargestellte Stahl, der Rennstahl, hiess Wolfsstahl, wenn er durch Verschmelzen der Erze in Herden erhalten, und Osemund- oder Blasestahl, wenn der Stahl in Blau- oder Blasöfen dargestellt worden war. Der indische Stahl oder Wootz wird in Indien noch heutzutage direct aus den Erzen dargestellt (S. 222).

Frischstahl durch theilweise Entkohlung wird erhalten durch das Bessemerverfahren (S. 203) und das Siemens-Martinverfahren (S. 197), in geringen Mengen durch den Puddelprocess (S. 194) als Flammofenfrischstahl und durch das Herdfrisch-

verfahren (vgl. S. 193) als Herdfrischstahl. Letzteres Verfahren ist noch üblich in Thüringen, Siegerland und Steiermark.

Kohlungsstahl. Die zweite Hauptstahlart, der Kohlungsstahl (Cementstahl), wird durch anhaltendes Glühen von Stabeisen mit kohlehaltigen Stoffen, welche häufig zugleich Stickstoff enthalten, dargestellt. Die Eisenstäbe werden schichtweise mit dem kohlehaltigen Pulver (Cementirpulver) in thönerne Kästen eingelegt, diese werden luftdicht verschlossen. Zwei solcher Kästen sind in einem Ofen angebracht, der mit Steinkohlen, selten mit Holz gefeuert wird und 1 bis 3 Wochen in der Rothglut bleibt, worauf man ihn erkalten lässt und die in Stahl verwandelten Stäbe herausnimmt. Ein Ofen enthält etwa 15 t Eisen. Durch Molekularwanderung dringen so bis 5 Proc. Kohlenstoff ohne Schmelzen des Eisens ein, die Einwirkung von Gasen tritt dagegen völlig zurück [1]).

Nach Arnold (J. 1898) zeigt die Kohlenstoffdiffusion beim Cementiren zwei verschiedene Arten des „Eindringens" des Kohlenstoffes: Eindringen einer Substanz, entsprechend $Fe_{24}C$, und reines Eisen. Eindringen von normalem Carbid Fe_3C und Subcarbid $Fe_{24}C$. — Das Eindringen von $Fe_{24}C$ und Eisen ist rascher und erfolgt bei niederer Temperatur wie dasjenige von Fe_3C und $Fe_{24}C$. — Das Eindringen von $Fe_{24}C$ und Fe beginnt bei etwa 750° und fällt mit der Gasentwickelung im Vacuum aus dem Eisen zusammen. Das Eindringen von Fe_3C und $Fe_{24}C$ kann nicht eher beginnen, bevor etwa 950° erreicht werden. Diese Resultate scheinen zu erklären, dass es möglich ist, Eisen bis zum Sättigungspunkt (etwa 0,9 Proc. C) bei einer Temperatur von 800° zu cementiren, dass es aber unmöglich ist, übersättigte Stangen von hoher Nummer herzustellen, bevor die Kistentemperatur 950° erreicht, wie es in der Praxis der Fall ist.

Gerbstahl. Sowohl der Roh- als auch der Cementstahl sind sehr ungleichartig und lassen sich daher nicht direct verarbeiten, sondern müssen vorher durch Gerben oder Raffiniren gleichartig gemacht werden. Das Gerben geschieht dadurch, dass man die rohen Stäbe zu dünnen flachen Stäben ausreckt, diese rothglühend in kaltes Wasser wirft, mehrere davon zu einem Bündel (eine Zange oder Garbe) zusammenlegt, weissglühend macht und dann wieder unter dem Hammer oder zwischen Walzen ausreckt. Der Gerbstahl führt, weil er auch zu Tuch- und Schafscheeren verwendet wird, den Namen Scheerenstahl. Das Gerben eignet sich besser für den Rohstahl als für den Cementstahl, bei dessen Raffination das Umschmelzen geeigneter ist.

Gussstahl. Der Gussstahl, welcher zur Darstellung von Kanonen, Glocken, Eisenbahn-Radreifen, Ankern, Gewehrläufen, Pumpenstangen und als Werkzeugstahl Verwendung gefunden, wird durch Umschmelzen von Frischstahl (Herdfrischstahl, Flammofenfrischstahl), Martinstahl, Bessemermetall oder Kohlungsstahl dargestellt. Durch zweckmässige Auswahl des einzuschmelzenden Materials lässt sich jede gewünschte Beschaffenheit des Gussstahls erlangen. Das Schmelzen des Stahles geschieht in feuerfesten Tiegeln (ohne Gebläse) entweder bei Glühfeuer von Koks oder mittels Steinkohlenflammenfeuer in nach Art der Gasöfen construirten Flammengefässöfen oder endlich mit Gasfeuerung und Siemens'schen Regeneratoren. Der geschmolzene Stahl wird in eiserne Barrenformen gegossen. Nach dem Erkalten werden die Stahlbarren wieder glühend gemacht und unter Hämmern oder zwischen Walzen ausgestreckt; das so bearbeitete Metall heisst alsdann raffinirter Gussstahl.

In Deutschland hat sich die Gussstahlfabrikation hauptsächlich auf das Ruhrsteinkohlenbecken concentrirt, und die bedeutendste Fabrik dort und wohl überhaupt der ganzen Erde ist die von Fr. Krupp in Essen, deren Hauptmaterial Puddelstahl ist.

Als Schweissmittel für Gussstahl dient ein Gemisch von Borax mit Salmiak und Blutlangensalz. — Die elektrische Schweissung wird neuerdings öfter angewendet (J. 1889, 252; 1890, 336; 1892, 194; 1894, 353; 1896, 277).

Stahlschmelzen mit Elektricität (J. 1894, 353 u. 356; 1896, 276).

---

1) J. 1879, 134; 1881, 35; 1882, 105; 1886, 151.

Bemerkenswerth sind die Saigerungserscheinungen[1]) bei Gussblöcken; ein Stahlblock hatte z. B. oben und unten folgende Zusammensetzung:

	Kopf	Boden
Eisen	98,304 Proc.	99,038 Proc.
Kohlenstoff	0,760	0,350
Silicium	Spur	Spur
Schwefel	0,187	0,044
Phosphor	0,191	0,044
Mangan	0,558	0,514

Fig. 186.

Flusseisen und Stahlgüsse enthalten nicht selten Hohlräume[2]), namentlich enthält die äussere Schicht zahlreiche Blasen *a* (Fig. 186). Die ferner im Innern vertheilten Blasen entstehen während der fortschreitenden Erkaltung, haben eine birnenförmige, mit der Spitze nach aussen gekehrte Gestalt und bilden die Reihe *b*, während die das sog. Lunkern bezeichnenden Hohlräume *c* in der Mitte des Gusses liegen und von oben nach unten abnehmen. *a* und *b* entstehen durch die Ausscheidung der im flüssigen Metall aufgelösten Blasen *c* in Folge der Verdichtung des Eisens beim Uebergang in den festen Aggregatzustand. Gegen die Bildung der Gase ist mit mehr oder minder Erfolg Mangan, Silicium, Aluminium und Magnesium verwendet.

Verstählen. Oftmals ist es hinreichend, weiches Eisen nur auf seiner Oberfläche in Stahl zu verwandeln. Diese Verstählung oder Einsatzhärtung wird ausgeführt, indem man den zu verstählenden Gegenstand auf der Oberfläche mittels Smirgel reinigt, ihn mit einem kohlehaltigen Cementirpulver einschichtet und in einem gewöhnlichen Windofen ohne Gebläse glüht. An der Oberfläche verwandelt man das Eisen in Stahl, indem man dasselbe im glühenden Zustande mit Blutlaugensalzpulver oder mit einem Gemenge von Thon und Boraxpulver überstreut.

Für die chemische Zusammensetzung des Stahles ist besonders der Kohlenstoffgehalt wichtig; so hat Werkzeugstahl meist 0,9 bis 1,1 Proc. Kohlenstoff (J. 1888, 274). Die Abhängigkeit der Härte, Festigkeit und Dehnung vom Kohlenstoff zeigt folgende Zusammenstellung:

Nr.		Härtung	Festigkeit k/qmm		Dehnung Proc.		Kohlenstoffgehalt	
1	extra hart	besonders	80 bis	105	9 bis	5	0,65 bis	0,80
2	sehr „	sehr gut	75	80	12	9	0,60	0,50
3	hart	gut	70	75	15	12	0,50	0,45
4	„	nimmt Härtung an	65	70	18	15	0,45	0,35
5	halbhart	desgl.	60	65	20	18	0,35	0,30
6	weich	wenig	55	60	22	20	0,30	0,25
7	„	nimmt keine	50	55	24	22	0,25	0,20
8	sehr weich	Härtung an	45	50	26	24	0,20	0,15
9	extra „	wird rissig	40	45	28	26	0,15	1,10
10	extr. extr. weich	durch Härtung	35	40	32	28	0,10	0,05

Kohlenstoff im Eisen[3]) findet sich theils als Mn_3C, besonders aber als Fe_3C, wahrscheinlich auch zuweilen als FeC_4 und Fe_3C_2, im Stahl auch in Form von Diamanten.

Das Carbid des geglühten Stahls ist nach Mylius eine definirte chemische Verbindung von der Zusammensetzung Fe_3C, welche in der Stahlsubstanz als solche vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erfährt. Die chemische Individualität des Carbids wird bewiesen durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung derselben nicht ändert. Das Carbid Fe_3C ist in warmer Salzsäure vollständig unter Gasentwicklung löslich; kohlige Rück-

1) J. 1882, 32; 1884, 98, 102 u. 120; 1893, 266; 1894, 141; 1895, 138; 1896, 166; 1897, 239 u. 243.

2) J. 1882, 94; 1883, 32; 1884, 121; 1887, 138; 1888, 224.

3) J. 1888, 222; 1886, 120 u. 148; 1888, 216; 1894, 229; 1896, 109, 114; 1897, 161 u. 247.

stände rühren von Verunreinigungen her. Die mit Salzsäure entwickelten Gase bestehen grösstentheils aus Wasserstoff; eine Analyse ergab z. B.:

Wasserstoff	92,3 Proc.
Kohlenwasserstoffe	6,3 „
Stickstoff	1,4 „

Der dampfförmige Kohlenwasserstoff bestand aus Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2} und hatte die ungefähre Dichte des Pentans. Das Eisencarbid ist nicht unzersetzt schmelzbar und zerfällt bei starker Glühhitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen. Das letztere enthielt bei einem Versuche 4,6 Proc. Kohlenstoff. Warren fand bei der elektrolytischen Lösung des Eisens Fe_4C.

Als Formen des Kohlenstoffes unterscheidet man:

1) Härtungskohle. Beim Auflösen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht dieselbe als stark riechendes Kohlenwasserstoffgas; beim Auflösen in kalter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bildet dasselbe zunächst einen tiefschwarzen Rückstand, der sich beim Schütteln sehr rasch, in der Ruhe in einigen Minuten ohne sichtbare Gasentwicklung löst und beim Erhitzen der Lösung auf 100° allmählich gasförmig entweicht, wobei die durch die gelösten Kohlenstoffverbindungen dunkelgefärbte Lösung zunehmend lichter wird.

2) Gewöhnliche Carbidkohle. Beim Erhitzen mit starken Säuren entweicht diese Modification in Form von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallprobe in stark verdünnter Salz- oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so hinterbleibt eine graue oder braune Masse (Carbid), die aus einzelnen silberglänzenden Körnchen besteht, die sich getrocknet schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entzünden.

3) Graphitische Temperkohle wird selbst durch kochende Säure weder gelöst noch verflüchtigt, sondern bleibt als fast reiner Kohlenstoff zurück. Sie ist schwarz, glanzlos und vollständig amorph und kann durch Glühen unter oxydirenden Einflüssen, ja nach Forquignon selbst durch Glühen im trockenen Wasserstoffstrome gänzlich aus dem Eisen entfernt werden.

4) Graphit verhält sich gegen Säuren, wie die Temperkohle und unterscheidet sich von letzterer nur durch die Krystallisation. Man nimmt gewöhnlich an, dass der Graphit von kochender Salpetersäure nicht angegriffen werde; dies ist jedoch nicht richtig, da er hierbei zwar langsam, aber vollständig oxydirt wird, ein Verhalten, welches man seit Jahren bei der Manganbestimmung in grauem Roheisen nach der Chloratmethode benützt. Ebenso verhält sich gewiss auch die Temperkohle.

Nach Osmond[1]) treten Eisen und Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen in zwei verschiedenen Formen auf. Der Uebergang aus der einen in die andere Form ist bei der Erwärmung des Eisens durch eine Bindung, bei der Erkaltung durch ein Freiwerden von Wärme begleitet. Im glühenden Eisen befindet sich der Kohlenstoff im gelösten Zustande; bei der Abkühlung geht er eine wirkliche chemische Vereinigung mit dem Eisen ein. Diese Umwandlung vollzieht sich in einer Temperatur zwischen 660 und 700° und verräth sich durch die in dieser Temperatur stattfindende Wärmeentwicklung; sie tritt naturgemäss am deutlichsten in dem harten Stahle auf und verliert an Deutlichkeit, je mehr der Kohlenstoffgehalt sich verringert. Beim Abkühlen weissen Roheisens dagegen geht nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des gelösten Kohlenstoffs in die Form des chemisch gebundenen über. Beim Erhitzen des kalten schmiedbaren Eisens zerfällt umgekehrt die Eisenkohlenstoffverbindung, der Kohlenstoff löst sich im Eisen und ein Wärmeverbrauch ist die nächste Folge dieser Umwandlung. Die Temperatur, bei welcher sich dieser Vorgang vollzieht, liegt um 30 bis 40° höher als diejenige, bei welcher während der Abkühlung die entgegengesetzte Umwandlung stattfand. Bei plötzlicher Abkühlung glühenden Stahles durch Ablöschen in Wasser verharrt der Kohlenstoff in der gelösten Form; beim Erwärmen (Anlassen) solches rasch abgekühlten Stahls beginnt der Kohlenstoff, sobald die Temperatur von 200° erreicht ist, allmählich wieder in die chemische Verbindung mit dem Eisen überzugehen.

Die beiden Formen des Eisens werden als α-Eisen und β-Eisen bezeichnet werden; α-Eisen waltet im langsam abgekühlten Eisen vor, bei der Erhitzung geht es in β-Eisen über, während dieses bei der Abkühlung des glühenden Eisens wieder die andere Form annimmt. Die Temperatur, wo bei der Abkühlung diese Umwandlung beginnt, ist beim galvanisch niedergeschlagenen Eisen etwa 855°, und bei ungefähr 700° ist die Umwandlung beendet; diese Temperatur aber sinkt um so tiefer, je reicher das Eisen an Kohlenstoff wird, und im Stahle mit etwa 0,8 Proc. Kohlenstoff fällt sie vollständig mit derjenigen zusammen, bei welcher die Kohlenstoffform sich

1) J. 1887, 365; 1888, 222; 1890, 328; 1896, 170.

ändert. Beim Ablöschen glühenden Stahls wird die Umwandlung der Eisenform nicht minder als die der Kohlenstoffform behindert; abgelöschter Stahl enthält demnach nicht α-Eisen, sondern β-Eisen, und dieses β-Eisen ist es, welches ihm seine eigenthümlichen Eigenschaften verleiht. Die Rolle des Kohlenstoffs bei der Härtung ist demnach nur eine mittelbare: seine Anwesenheit im Eisen verhindert bei der Abkühlung den Uebergang der β-Form in die α-Form. Im kohlenstoffarmen Eisen kann deshalb auch bei einer sehr plötzlichen Abkühlung jene Umwandlung des harten β-Eisens in das weiche α-Eisen nicht ganz vermieden werden, und umgekehrt behält im sehr kohlenstoffreichen weissen Roheisen auch bei langsamer Abkühlung der grösste Theil des Eisens die β-Form bei, es bleibt hart. — Beim Anlassen des gehärteten Stahls wandelt sich mit der Kohlenstoffform auch die Eisenform um; aber ein Theil des β-Eisens bleibt immerhin zurück, bis die Temperatur auf 660° gestiegen ist; daher verringert sich die Härte beim Anlassen weniger rasch als die Sprödigkeit.

Die Elemente, deren Einwirkungsart auf Eisen man kennt, können nach ihrem Atomvolumen in zwei Reihen geordnet werden.

I	Atomvol.	II	Atomvol.
Kohlenstoff	3,6	Chrom	7,7
Bor	4,1	Wolfram	9,6
Nickel	6,7	Silicium	11,2
Mangan	6,9	Arsen	13,2
Kupfer	7,1	Phosphor	13,5
		Schwefel	15,7

Die in erster Reihe angeführten Elemente, deren Atomvolum niedriger ist als das des Eisens (7,2), verursachen beim Abkühlen eine Verzögerung der Verwandlung des β-Eisens in α-Eisen und von Härtungskohlenstoff in Eisencarbid. Daher haben diese Elemente die Neigung, unter sonst gleichen Umständen die Menge des β-Eisens in dem abgekühlten Eisen oder Stahl zu vermehren und in Folge dessen das Metall härter zu machen; sie sind in der That Ursache einer mehr oder weniger starken Härtung des Eisens. Andererseits haben die Elemente der Reihe II, deren Atomvolum grösser ist als das des Eisens, die Neigung, das Verhältniss, wie es beim reinen Eisen auftritt, herbeizuführen; in Folge dessen machen sie beim Erhitzen die Umwandlung von α-Eisen in β-Eisen mehr oder weniger unvollkommen und beschleunigen während des Abkühlens die Bildung von Eisencarbid. Sie halten somit das Eisen bei höherer Temperatur in der α-Form und verhindern den Uebergang in die β-Form beim Abkühlen; sie sind somit theoretisch eine Ursache der Schmiedbarkeit und Weichheit des Metalls, ähnlich wie das Ausglühen. Fremde Elemente von niedrigem Atomvolumen haben demnach die Neigung, das Eisen in die Molecularform zu bringen oder darin zu erhalten, in welcher es selber sein kleinstes Atomvolumen besitzt. Entgegengesetzte Wirkung haben Elemente mit höherem Atomvolumen. — Letztere Angaben werden von anderer Seite bestritten.

Ueber die Härtungsvorgänge sind folgende Theorien aufgestellt:

Theorie	Zustand von Kohlenstoff und Eisen bei hoher Temperatur, der durch plötzliche Abkühlung erhalten bleibt und die Härte bedingt.	Vertreter der Theorie
I. Kohlenstofftheorie	1. Kohlenst. in normalem Zustande (graphitisch?) gelöst (in Ionen zerlegt?) in Eisen	Ledebur
	2. Kohlenstoff in einem harten Zustande (Diamant?) vertheilt (gelöst?) im Eisen	Scott (versuchsweise)
II. Carbidtheorie	3. Carbid $Fe_{24}C$, welches bei gesättigtem Stahl (mit 0,9 Proc. C) die ganze Masse bildet, bei weicherem Stahl aber im Eisen vertheilt ist	Arnold
	4. Im Eisen vertheiltes Carbid Fe_3C	Sauveur (versuchsweise)
III. Allotropentheorie	5. Kohlenstoff, vertheilt (gelöst?) in einer harten Allotropie des Eisens	Osmond und Roberts Austen
	6. Carbid Fe_3C vertheilt in einer harten Allotropie des Eisens	
IV. Kohlenstoff-Allotropentheorie	7. Carbid von allotropem Eisen	Howe (versuchsweise)

Kleingefüge des Eisens. Die mikroskopische Untersuchung von Eisen ist besonders von Martens[1]) eingeführt und von ihm und Anderen[2]) zu recht beachtenswerther Vollkommenheit ausgebildet.

Die sorgfältig blank polirten Eisenflächen werden zur Frkennung der Structur in drei verschiedenen Weisen behandelt:

a) Reliefpoliren. Der Schliff wird unter sanftem Druck auf einer Unterlage von mit wenig Polirroth befeuchtetem weichem Gummi (oder Pergament) weiter polirt. Die härteren Gefügebestandtheile widerstehen der Wirkung der abschleifenden elastischen Fläche mehr als die weicheren und treten erhaben (in Relief) hervor. Die Methode ermöglicht ohne weiteres ein Trennen der Gefügebestandtheile in härtere und weichere (Fig. 187).

b) Aetzpoliren. Der nach a) reliefpolirte Schliff wird auf Gummi oder Pergament noch weiter polirt und zwar unter Ersatz des Wassers durch Süssholzextract. Hierbei erleiden gewisse Gefügetheile noch eine Färbung, wodurch eine weitere Unterscheidung ermöglicht wird. (Fig. 188.)

c) Aetzen. Der auf Tuch vorpolirte Schliff wird gut entfettet und in ein Aetzbad gebracht. Dasselbe ist entweder eine Lösung von Jod in Jodkali und Wasser, oder von stark

Fig. 187.

V = 90.

Harter Schienenstahl. C = 0,41 Proc.; Mn = 0,69 Proc.
Reliefpolirt. Vertiefter Gefügetheil (Ferrit), Schattenkante links. Erhöhter Gefügetheil (Perlit), Schattenkante rechts.

Fig. 188.

V = 90.

Gewalztes Rundeisen (Durchm. 36 mm).
Aetzpolirt. Der vertiefte Bestandtheil ungefärbt (Ferrit), der erhöhte dunkel gefärbt (Perlit).

verdünnter Salpetersäure, oder von mit Alkohol stark verdünnter Salzsäure u. dgl. m. Durch die Aetzung erleiden ebenfalls gewisse Gefügetheile Farbänderungen, welche weitere Aufschlüsse zu erlangen gestatten.

Man unterscheidet:

1. Ferrit. Kohlenstofffreies oder nahezu kohlenstofffreies Eisen, der weichste aller Gefügebestandtheile, der nach dem Reliefpoliren in Bezug auf alle anderen Gefügebestandtheile vertieft erscheint. Er wird durch Aetzpoliren oder durch vorsichtiges Aetzen entweder nicht oder nur schwach gelblich gefärbt. Sehr kohlenstoffarmes Eisen besteht nur aus Ferrit. Derselbe bildet mikroskopisch kleine Körner, so dass das Gefüge Aehnlichkeit mit dem des Marmors aufweist. Sobald der Angriff durch Aetzmittel ein wenig stärker ist, zum Theil auch schon nach schwachem Angriff bei Anwendung besonderer Aetzmittel (Kupferammonchlorid $^1/_{12}$ bis $^1/_{30}$), erscheinen auf der Schliffläche der Ferritkörner kleine gesetzmässig angeordnete Eindrücke, sog. Aetzfiguren, wie sie alle krystallisirten Körper bei geeigneter Aetzung aufweisen (Fig. 189). Die Form der Eindrücke ist am deutlichsten nach Aetzung mit Kupferammonchlorid bei starker Vergrösserung zu erkennen; sie entsprechen Eindrücken, wie man sie mit einem winzig kleinen

1) Die Untersuchungen sind grösstentheils niedergelegt in den „Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin".

2) Vgl. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896); mit sehr schönen Abbildungen; ferner J. 1893, 218; 1894, 161; 1895, 185; 1896, 169; 1897, 169; Stahl und Eisen 1899, 710.

Würfel in den verschiedensten Stellungen in einer weichen Unterlage erhalten kann. Ferrit tritt reichlich in kohlenstoffarmen Eisen auf, nicht in Eisen mit über 0,8 Proc. Kohlenstoff.

2. Cementit ist reines Carbid Fe_3C, in kohlenstoffreichem Stahl, enthält den Kohlenstoff in der Form der „Carbidkohle" und ist der härteste aller Gefügebestandtheile, welcher nach dem Reliefpoliren in Bezug auf alle anderen Gefügebestandtheile in Relief erscheint. Er bleibt nach dem Aetzen und Aetzpoliren ungefärbt und spiegelblank (Fig. 190).

3. Der Perlit (nach Howe) erscheint nach dem Reliefpoliren erhöht gegenüber Ferrit, vertieft gegenüber Cementit. Durch Aetzpoliren oder Aetzen wird er gelblichbraun bis schwarz gefärbt. Bei sehr starker Vergrösserung (Fig. 191) zeigt er zwei Gefügeelemente, welche lamellenartig, seltener in Form winziger Körnchen (Fig. 192) mit einander abwechseln. Die beiden Gefügeelemente unterscheiden sich durch ihre Härte, zuweilen auch durch ihre Färbung. Perlit besteht augenscheinlich aus Ferrit und Cementitlamellen. Eine Abart bezeichnet Osmond mit

Fig. 189.

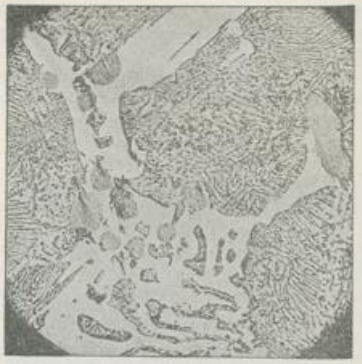
V = 1240.

Thomasflusseisen. C = 0,25 Proc. Querschliff durch gegossenen Block.

Detailabbildungen zu Fig. 187 in starker Vergrösserung. Unterscheidung der einzelnen Ferritkörner durch die Aetzfiguren nach Aetzung mit Kupferammonchlorid.

Fig. 190.

V = 270.



Thomasroheisen. 108 Stunden in Holzkohle geglüht.

Reliefpolirt. Cementit in Relief gegen Perlit. Durch das Glühen ist der ursprünglich weniger deutlich ausgeprägte Perlit in die typische Form von Figur 191 gebracht worden.

Fig. 191.

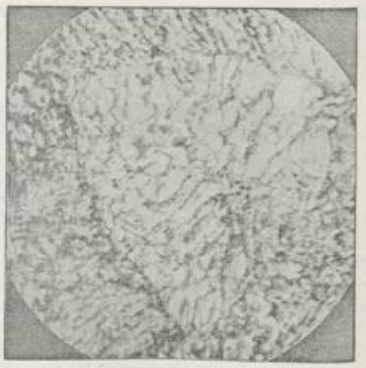
V = 1240.

Typus des aus Lamellen aufgebauten Perlits.

Dünne harte Cementitlamellen abwechselnd mit breiteren Ferritlamellen. Thomasroheisen in Holzkohle geglüht.

Fig. 192.

V = 1240.



Körniger Perlit.

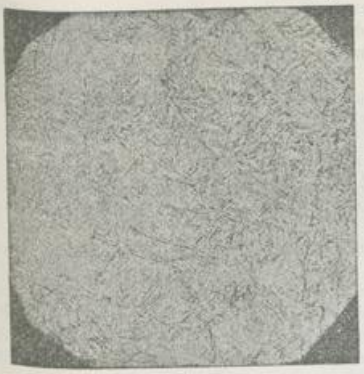
Entnommen aus einem geschmiedeten □-Eisen von Tiegelstahl mit 0,92 Proc. C. Die ganze Masse bestand aus Perlit.

Sorbit. Perlit tritt nur in Eisensorten auf, welche den Kohlenstoff vorwiegend als Carbidkohle enthalten.

4. Martensit enthält den Kohlenstoff in der Form der Härtungskohle. Sein Kohlenstoffgehalt wechselt, so dass man ihn als feste Lösung des Kohlenstoffs oder des Carbids Fe_3C im Eisen auffassen kann (J. 1897, 169). Infolge seines verschiedenen Kohlenstoffgehalts zeigt er verschiedene Härte, bleibt aber immer etwas härter als Ferrit und erheblich weicher als Cementit. Durch das Aetzpoliren wird es nicht oder schwach gelblich, durch Aetzung meist braun gefärbt.

Fig. 193.

V = 270.



Martensit.

Werkzeugstahl von Böhler. Marke zäh. Gehärtet. Aetzung mit Salzsäure in Alkohol $^1/_{500}$. Sich schneidende Nadeln. — Die ganze Masse bestand aus Martensit.

Fig. 194.

V = 1240.

Martensit.

Die Nadeln schneiden sich parallel den drei Seiten eines Dreiecks. Weiches Schienenmaterial, abgeschreckt bei 900°. Aetzung mit Salzsäure in Alkohol $^1/_{500}$.

Als charakteristisch gilt der bei starker Auflösung hervortretende nadelförmige Aufbau; die Nadeln schneiden sich, zum Unterschiede von Perlit, dessen Lamellen immer parallel laufen. (Fig. 193 u. 194.)

Für die Gefügebildung ist die Vergesellschaftung der einzelnen Bestandtheile wesentlich:

Kohlenstoffgehalt des Eisens.

	Kleiner als 0,8 Proc.	0,8 bis 1 Proc.	Grösser als 1 Proc.
A. Nicht abgeschreckt:	Ferrit mit entsprechend dem Kohlenstoffgehalt wachsenden Mengen Perlit.	Nur Perlit.	Perlit mit Cementit.
B. Abgeschreckt:	Ferrit mit Martensit. Die Menge des letzteren ist abhängig von der Abschreckungstemperatur und vom Kohlenstoffgehalt des Eisens. Bei genügend hoher Abschreckungstemperatur können auch kohlenstoffärmere Eisensorten ausschliesslich aus Martensit bestehen.	Nur Martensit.	Martensit und Cementit.

Nach Osmond (C. r. 121, 684) enthält Eisen mit mehr als 1 Proc. Kohlenstoff bei plötzlicher Abkühlung von hoher Temperatur Austenit, ein mikroskopischer Bestandtheil von nur geringer Härte, anscheinend eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen.

v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1898, 575) versucht eine Lösungstheorie von Eisen und Stahl. Wird geschmolzenes kohlenstoffreiches Eisen (d. h. eine gesättigte Lösung von Kohlenstoff in Eisen) langsam abgekühlt, so muss sich der überschüssige Kohlenstoff abscheiden. Diese Abscheidung erfolgt krystallinisch, und zwar als Graphit.

Der Graphit, welcher in dem noch flüssigen Metalle abgeschieden wird, steigt vermöge seines geringen spec. Gewichtes an die Oberfläche und bildet den sog. „Garschaum", während der in der bereits erstarrten Metallmasse abgeschiedene Graphit in derselben entweder annähernd gleichmässig oder in gruppenweiser Anordnung vertheilt erscheint. Nur in dem kurzen Temperaturintervalle nahe dem Erstarrungspunkte, wo durch plötzliche Volumänderung des Metalles eine starke innere Spannung hervorgerufen wird, sind die Bedingungen vorhanden, unter welchen die Abscheidung des Kohlenstoffes als Diamant stattfinden könnte.

Bei 1030° sind nur mehr 1,5 Proc. Kohlenstoff gelöst, was annähernd der Formel $Fe_{14}C$ entspricht; in einem beim Schmelzpunkte mit Kohlenstoff gesättigten Eisen, das 4,63 Proc. C enthält, müssen somit 3,13 Proc. Graphit abgeschieden worden sein. Da nun bei 700° das Eisen nur mehr 0,90 Proc. C zu lösen vermag, was der Legirung $Fe_{24}C$ entspricht, so muss zwischen diesen beiden Temperaturen abermals Kohlenstoff abgeschieden werden. Nun gelangt aber nicht mehr reiner Kohlenstoff, sondern das Carbid Fe_3C (bezw. seine Polymerien) zur Ausscheidung. Ziemlich gleichzeitig mit diesem Carbide scheint auch Phosphid (Fe_3P, bez. Mn_3P_2) in Form kleiner Körnchen ausgeschieden zu werden. Bei der weiteren Abkühlung zerfällt die Legirung (oder Lösung) $Fe_{24}C$ abermals in ein blätteriges Gemenge von zwei oder drei Bestandtheilen:

a) (wenigstens annähernd) reines Eisen: Ferrit.

b) Eisencarbid, Fe_3C, bez. eine Polymerie: Cementit, und

c) ein anscheinend weniger C-reicher Bestandtheil, über dessen Zusammensetzung nichts Näheres bekannt ist (Sorbit), der aber wahrscheinlich als letzter Rest der Mutterlauge aufzufassen ist.

Bei kohlenstoffärmeren Eisenlegirungen fallen natürlich bei der Abkühlung die den höheren C-Gehalten entsprechenden Erscheinungen fort. Stahl mit 0,12 Proc. C und 99,88 Proc. Fe fängt etwa bei 750° an, reines Eisen (Ferrit) abzuscheiden. Bei Stahl mit 0,25 Proc. C und 99,75 Proc. Fe beginnt die Abscheidung von Ferrit etwa zwischen 700 und 750°. In allen diesen Fällen bildet der Rest die Mutterlauge, welche bei höheren Temperaturen als Martensit auftritt, bei niederen Temperaturen aber zu einem mehr oder weniger blätterigen Gemenge von Ferrit, Cementit und Sorbit zerfällt.

Aehnlich wie der Sorbit bei niedrigeren Temperaturen sich als Zwischenproduct zwischen Ferrit und Cementit ablagert, scheidet sich bei höheren Temperaturen zwischen Ferrit und Martensit ein anderes Zwischenproduct, der Troostit, ab. Nach Campbell tritt das Eisencarbid in verschiedenen Polymerien von der allgemeinen Formel C_nFe_{3n} auf. Die wichtigsten derselben sind: C_2Fe_6, C_3Fe_9, C_4Fe_{12} und C_5Fe_{15}. In Stahl mit weniger als 1,3 Proc. C überwiegt C_4Fe_{12}, mit steigendem Kohlenstoffgehalte wächst die Menge an C_2Fe_6, und gehärteter Stahl scheint grössere Mengen von letzterer Verbindung zu enthalten, als derselbe Stahl in ausgeglühtem Zustande; die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Carbides hängt also von der Abscheidungstemperatur ab. Da angenommen werden kann, dass die zur Abscheidung gelangenden Producte, wenigstens in den meisten Fällen, schon als solche in der Lösung vorhanden waren, liegt die Vermuthung nahe, dass die Polymerisation schon in der „Mutterlauge", im Martensit, stattfindet. Dieser Martensit wird daher als Lösung des Eisencarbides in Eisen oder als eine den krystallwasserhaltigen Salzen ähnliche Verbindung C_nFe_{3n}, Fe_{18n} (wie Campbell annimmt) angesehen werden.

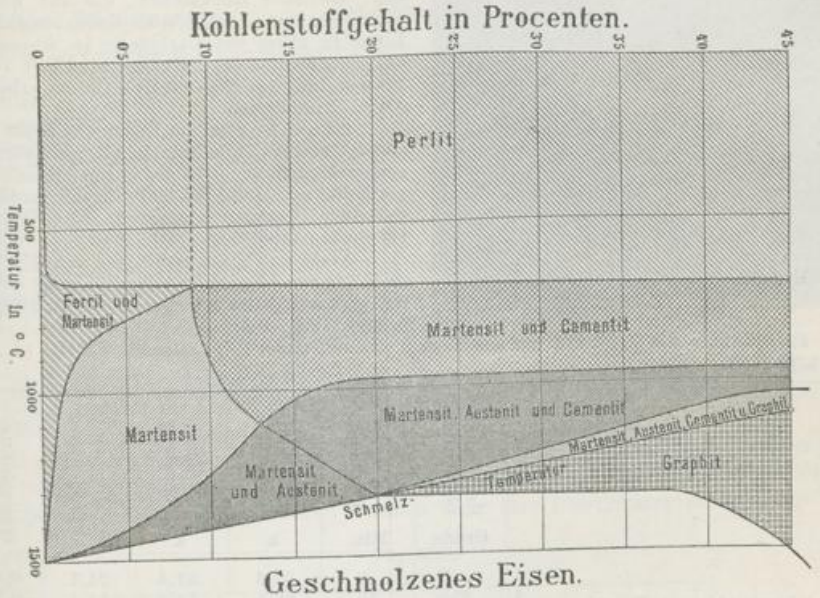
Wird nun eine Eisen-Kohlenstofflegirung von einer höheren Temperatur plötzlich abgekühlt, so hat man es mit einer unterkühlten Lösung zu thun, bei welcher die der Abschreckungstemperatur entsprechenden Zustände dauernd fixirt wurden. Dies sind die Vorgänge, welche beim Härten des Stahles auftreten. Beim Erwärmen ausgeglühten Stahles verlaufen die Vorgänge in umgekehrter Ordnung, indem die einzelnen Abscheidungsproducte der Reihe nach wieder zur Auflösung gelangen und das bereits gelöste Eisencarbid sich mit steigender Temperatur immer mehr depolymerisirt. Nur beim Eisencarbid scheint, wenn dasselbe lange Zeit einer bestimmten, ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt wird, eine Ausnahme hiervon einzutreten, da dasselbe hierbei in Temperkohle und kohlenstoffärmeres Eisen zerfällt. Ob die Bildung der Temperkohle auch umgekehrt bei der langsamen Abkühlung geschmolzener Eisen-Kohlenstoff-Legirungen stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen; wahrscheinlich erfolgt sie jedoch nur dann, wenn das Metall lange Zeit auf der Dissociationstemperatur des Carbides erhalten wird.

Es ist wahrscheinlich, dass, wo Graphit zur Abscheidung gelangt, auch elementarer Kohlenstoff in Lösung ist, während in jenen Fällen, in welchen Carbid ausgeschieden wird, dieses auch schon in der Lösung vorhanden gewesen sein dürfte. Beim Schmelzpunkt würde kohlenstoffreiches Eisen aus Austenit und Graphit (vielleicht neben Martensit) bestehen. Mit sinkender Temperatur nimmt die Menge des Austenits ab, die des Martensits aber zu, d. h. immer mehr des gelösten Kohlenstoffs verbindet sich mit dem Eisen zu Carbid. Bei etwa 1200° (Stahl mit 1,5 bis 1,6 Proc. C) beginnt die Abscheidung des Cementits und zwischen 700 und 800° ist überhaupt aller Austenit verschwunden. Der Austenit müsste dann auch die Mutterlauge dar-

stellen, aus welcher die Temperkohle zur Abscheidung gelangt. Somit würde sich die kohlenstoffreiche Eisenlegirung schon bei sehr hoher Temperatur in zwei Lösungen spalten: Eine derselben, der Martensit, enthält Eisencarbid gelöst, und dieses scheidet sich aus derselben bei sinkender Temperatur als Cementit ab; die andere, der Austenit, ist eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen, und dieser scheidet sich hieraus bei den höchsten Temperaturen als Graphit, bei niedrigeren, aber noch immer sehr hohen Temperaturen jedoch als Temperkohle ab.

Entsprechend der graphischen Darstellung (Fig. 195, die Temperaturen sind nur annähernd) beginnt bei Roheisen mit 3 Proc. Kohlenstoff zwischen 1300 und 1350° die Abscheidung von Graphit, der in dem noch flüssigen Metall als Garschaum zur Oberfläche steigt. Bei etwa

Fig. 195.



1250° erstarrt das Metall, das nun aus Austenit und Martensit besteht; jedoch wird noch bis etwa 1200° Graphit abgeschieden. Nahe bei derselben Temperatur beginnt die Abscheidung von Cementit. Inzwischen nimmt die Menge des Austenits beständig ab, die des Martensits aber zu. Zwischen 950 und 1000° ist aller Austenit verschwunden, und bei etwa 700° geht der Martensit in Perlit über. Bei welcher Temperatur die Abscheidung des Martensits aus dem Austenit beginnt, ist hier, wie in allen übrigen Fällen, noch ganz unbekannt.

Bei Stahl mit 1,5 Proc. Kohlenstoff erfolgt die Erstarrung bei etwa 1350 bis 1400° worauf der Stahl aus Austenit und Martensit besteht. Bei etwa 1200° tritt Cementit auf, bei rund 1050° ist aller Austenit verschwunden, und wenig unter 700° geht der Martensit in Perlit über.

Weiches Eisen mit 0,2 Proc. Kohlenstoff erstarrt ungefähr bei 1470° und besteht nunmehr nur aus Martensit (ob gleich unter dem Schmelzpunkte auch Austenit auftritt, ist heute noch unbekannt). Bei etwa 840° beginnt die Abscheidung von Ferrit, und bei etwa 660° geht der Martensit unter weiterer Abscheidung von Ferrit in Perlit über. —

Zum Unterschiede der Schnitte von Homogeneisen zeigt Fig. 196 (S. 220) den Querschnitt eines Stabes aus geschweisstem Eisen, reliefpolirt. Es sind die sämmtlichen Schweissnähte, sowie die Bestandtheile des Packets wieder zu erkennen. —

Bei der elektrolytischen Lösung des Eisens in verdünnter Eisenchlorürlösung bleibt nach Warren (J. 1888) der Schwefel als FeS, Phosphor als Fe_4P zurück; Silicium ist im Eisen als Fe_2Si. Aus Siliciumeisen isolirte Carnot (J. 1898) die Verbindung FeSi und Fe_2Si, aus mangan- und siliciumreichen Producten ein Doppelsilicid des Eisens und Mangans der Formel SiM_3, wobei M die Summe von Eisen und Mangan bezeichnet. Die Chromuntersuchungen

bezogen sich auf Chromstahl und Ferrochrom, letzteres mit 57 bis 59 Proc. Cr und 9,1 bis 9,9 Proc. C. Nach längerer Einwirkung von Salzsäure erhielt man Rückstände von der Zusammensetzung $Fe_3Cr_9C_7$. Die Formel kann auch $CFe_3 . 3C_2Cr_3$ geschrieben werden. C_2Cr_3 ist die von Moissan gefundene Zusammensetzung des Chromcarbids; wahrscheinlich liegt also eine Verbindung beider Carbide vor. Stahlsorten mit geringem Chromgehalte lösen sich je nach Kohlenstoffgehalt verschieden; die Rückstände stimmten aber trotzdem auf die Formel $Fe_9Cr_3C_5$ oder $3\,CFe_3 . C_2Cr_3$. Eine Ferromanganprobe mit wenig Chrom gab, in Kupferkaliumchlorid gelöst, ebenfalls Rückstände, die auf dieselbe Formel deuten. Das Chrom findet sich also im Eisen in Form von Carbiden; im Chromeisen hat man aber 3 Mol. Chromcarbid mit 1 Mol. Eisencarbid, im Stahl 1 Mol. Chromcarbid mit 3 Mol. Eisencarbid.

Fig. 196.

V = 1,1.

Phosphor ist im Eisen und Stahl theils als Fe_3P und Mn_3P_2 in Form von Krystallkörnchen ausgeschieden, theils in der übrigen Grundmasse vertheilt; nur letzterer Theil gibt mit verdünnter Salzsäure Phosphorwasserstoff. (J. 1887, 251; 1888, 231; 1894, 209.)

Arsen und Eisen vereinigen sich sehr leicht zu Eisenarsenid, welches äusserst brüchig ist, gerade wie das Eisenphosphid (J. 1888, 222 u. 268; 1895, 185). —

Den Einfluss des Erhitzens auf die Festigkeit des Stahles zeigt folgende Tabelle (J. 1892, 191; 1895, 186):

Stahlsorte	Erhitzungstemperatur Grade	Dauer der Erhitzung Min.	Elasticitätsgrenze k	Bruchbelastung k	Längenausdehnung Proc.	Querschnittsverhältniss
Tiegelstahl (mit Chrom) (C = 0,41 Proc., Mn = 0,05 Proc., Cr = 0,87 Proc.)	0	0	30,6	51,4	24,1	0,446
	650	10	28,5	53,4	21,4	0,396
	700	10	30,7	54,4	22,5	0,404
	800	10	—	171,1	0,8	0,984
	800	10	—	159,1	1,3	0,942
	900	10	—	165,1	1,7	0,970
Tiegelstahl (mit Mangan) (C = 0,44 Proc., Mn = 1,37 Proc.)	0	0	35,9	63,1	26,7	0,430
	650	10	34,5	61,7	24,4	0,450
	700	10	34,5	63,1	20,0	0,459
	800	10	—	166,2	0,5	1,000
	900	10	—	90,2	—	1,000
	1000	10	—	87,5	—	1,000
Tiegelstahl (mit Nickel) (C = 0,44 Proc., Ni = 1,12 Proc.)	0	0	28,7	44,7	19,3	0,473
	600	10	28,7	47,4	23,3	0,524
	650	10	32,5	50,2	18,0	0,491
	700	10	—	107,1	5,6	0,831
	800	10	—	142,5	6,6	0,804
	900	10	—	85,5	—	1,000
	1000	10	—	133,7	—	1,000
Tiegelstahl (mit Wolfram) (C = 0,40 Proc., Mn = — Proc., W = 1,40 Proc.)	0	0	25,1	44,0	22,3	0,501
	600	10	22,0	46,8	20,6	0,556
	650	10	32,0	55,4	13,0	0,589
	700	10	64,4	82,7	10,8	0,490
	800	10	66,4	74,6	11,0	0,412
	900	10	70,8	89,5	11,1	0,483

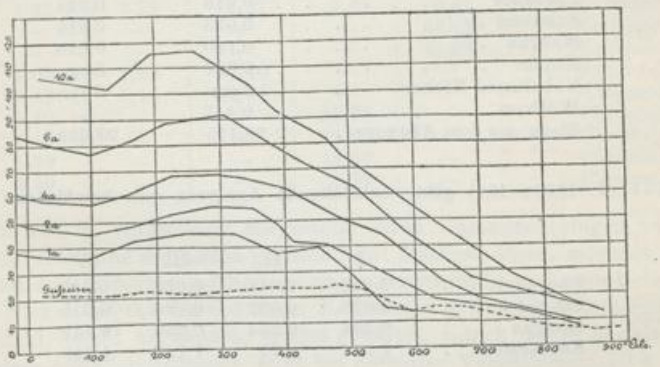
Durch das Erhitzen des Stahls bildet sich auf der Oberfläche desselben eine dünne Oxydschicht, welche die Farben dünner Schichten zeigt. Die durch dieses Anlassen erzielten Anlauffarben sind abhängig von der Höhe der Temperatur und von der Dauer der Erhitzung (J. 1889, 255). Man bedient sich derselben zur Beurtheilung der Temperatur und des davon abhängigen Härtegrades. Da es schwierig ist, ein Stahlstück gleichmässig zu erwärmen, so bedient man sich zu diesem Zwecke oft der Metallbäder. In das geschmolzene Metall wird der glasharte Stahl so lange eingetaucht, bis er die Temperatur des Metalles angenommen hat. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Metallbäder, wie sie für das Anlassen schneidender Stahlinstrumente am zweckmässigsten befunden worden ist [1]).

Name des Instruments	Metallbad		Schmelzpunkt	Anlauffarbe
	Blei	Zinn		
Lanzetten	7	4	220°	blassgelb
Rasirmesser	8	4	228°	strohgelb
Federmesser	8,5	4	232°	morgenroth (braungelb)
Scheeren und harte Meissel . .	14	4	254°	braun mit Purpurflecken
Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser	19	4	265°	purpurfarbig
Klingen, Uhrfedern, Crinolinefedern	48	4	288°	hellblau
Dolche, Bohrer, Rapiere, feine Sägen	50	2	292°	kaiserblumenblau
Hand-, Lochsägen	in kochendem Leinöl		316°	schwarzblau

Die rasche Abnahme der Festigkeit des Stahles beim Erwärmen über 300° zeigt Fig. 197, in welcher die Linien 1*a* bis 10*a* die Zugfestigkeit in k/qmm angeben (J. 1890, 334; 1894, 244).

Gefügeveränderungen von Eisen durch Stösse. Werden Eisen und Stahl von ursprünglich genügender Elasticität, Festigkeit und Dehnbarkeit im Betriebe durch Stösse und Spannungswechsel niemals über ihre Elasticitätsgrenze hinaus bean-

Fig. 197.



1) Im Allgemeinen gibt man die gelbe Anlauffarbe Werkzeugen, welche sehr hart bleiben sollen, mithin allen zur Bearbeitung des Eisens und von harten Gesteinen dienenden, dann Resirmessern, chirurgischen Instrumenten, Grabsticheln, Stempeln, Zieheisen u. dgl.; die purpurrothe Farbe meist den Werkzeugen zur Holzbearbeitung; die violette bis dunkelblaue Farbe erhalten Gegenstände, die zugleich Elasticität (Federhärte) besitzen sollen, wie Uhrfedern, Klingen, Sensen, Sicheln, Hand- und Lochsägen; vgl. J. 1876, 339; 1880, 82; 1884, 134.

sprucht, wie es in einer regelrechten Construction stets sein sollte, so bleibt ihr Gefüge ungeändert, und der Bestand des aus ihnen hergestellten Constructionstheiles ist, regelrechten Betrieb und sorgfältige Wartung (Anstrich) verausgesetzt, auf unabsehbare Zeit gesichert. (J. 1894, 243; 1896, 166.)

Frostbrüchigkeit hängt von der Zusammensetzung ab (J. 1892, 191).

Berühmt ist der Damascenerstahl, der zur Herstellung der Damascenerklingen dient, zu welchem jedoch das Rohmaterial aus Kabul in Afghanistan bezogen wird; er besitzt die Eigenschaft, wenn seine Oberfläche mit Säure geätzt wird, ungleichförmige Adern (Damascirung) zu zeigen; auch durch Umschmelzen verliert er diese Eigenschaft nicht. Man hat sie durch die Annahme zu erklären gesucht, dass der Kohlenstoff mit Eisen in verschiedener Weise verbunden sei, und dass diese verschiedenen Kohlenstoffverbindungen je nach ihrer grösseren oder geringeren Neigung zu krystallisiren sich trennen. Dieser Stahl (auch Wootz genannt) wird in Ostindien von den Eingebornen dargestellt (J. 1886, 2), indem das nach einem sehr unvollkommenen Processe dargestellte Roheisen in zerhacktem Zustande mit 10 Proc. zerschnittenem Holze der *Cassia auriculata* gemengt, das Gemenge in Schmelztiegel gebracht und darin mit Blättern der *Asclepia gigantea* bedeckt wird; die Tiegel werden mit feuchtem Thon verstrichen und in einem Ofen bei möglichst niederer Temperatur ungefähr $2^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Der erhaltene Stahl wird vor dem Ausschmieden nochmals erhitzt. Bei zwei verschiedenen Proben von Wootz ergab die Analyse folgende Zusammensetzung:

	I	II
Gebundener Kohlenstoff	1,333	0,0167
Graphit	0,312	0,0035
Silicium	0,045	0,0006
Schwefel	0,181	Spur
Aluminium	0	0
Phosphor	—	Spur
Arsen	0,037	0

Tiegelstahl von Böhler & Cp.:

	I	II
Kohlenstoff, chem. geb.	1,062	1,123
Silicium	0,187	0,354
Phosphor	0,016	0,024
Schwefel	0,013	0,014
Mangan	0,160	0,216
Kupfer	0,010	Spur
Kobalt und Nickel	Spur	Spur
Wolfram	0,447	—
Eisen aus dem Abgange	98,105	98,269

Bischof (J. 1886, 151) gibt nachstehende Analysen von bewährtem Werkzeugstahl:

	I	II	III	IV
Phosphor	0,029	0,044	0,023	0,016
Schwefel	0,026	0,022	0,024	0,015
Mangan	0,334	0,234	0,230	0,149
Kohlenstoff	1,06	0,75	1,12	1,242

I. Handmeisselstahl. II. Döpperstahl, beide aus England. III. Steirischer Gussstahl „Extra zäh-hart". IV. Gussstahl von einer grösseren deutschen Fabrik.

Für Stahlschienen[1]) werden folgende Angaben gemacht:

1) J. 1882, 19; 1883, 28; 1884, 135 u. 140; 1890, 321.

		Beste	Gute	Spröde	Weiche	Russland	Deutschland	England und Frankreich
Kohlenstoff	Proc.	0,28	0,28	0,25	0,21	0,22	0,25	0,36
Mangan	„	0,67	0,60	0,54	0,74	0,53	0,52	0,61
Silicium	„	0,24	0,15	0,11	0,05	0,11	0,16	0,11
Phosphor	„	0,11	0,11	0,18	0,19	0,18	0,12	0,09
Festigkeit k/qmm		66	64	60	52	56	61	66
Dehnung	Proc.	19	19	20	20	19	19	18
Verminderung des Querschnitts	„	36	43	47	53	45	44	40

Nach Harbord (J. 1896) ist auch der Sticktoff in Stahl zu berücksichtigen; z. B.: Siemens-Martinstahl, mangelhafte Radreifen (I, II) und Achsen (III, IV), sowie normale Achsen (V):

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	0,297	0,302	0,183	0,258	0,220
Silicium	0,057	0,056	0,034	0,028	0,036
Schwefel	0,102	0,102	0,074	0,053	0,026
Phosphor	0,054	0,055	0,049	0,045	0,029
Mangan	0,875	0,900	0,950	0,750	0,550
Arsenik	0,027	0,029	0,035	0,027	0,007
Stickstoff	0,021	0,023	0,019	0,019	0,011

Seit einigen Jahren werden Legirungen von Eisen mit Nickel, Mangan, Wolfram, Chrom u. dgl. verwendet. (Vgl. J. 1894, 231, Einfluss auf Festigkeit.)

Schmelzpunktbestimmungen (J. 1898, 145) ergaben:

Schmelzpunkt	Kohlenstoff	Silicium	Mangan	Chrom	Wolfram	Bemerkungen
1343°	1,18	0,21	0,49	—	—	Stahl
1232	1,32	0,19	1,27	3,40	6,21	Stahl
1249	—	—	—	—	39,02	Wolframeisen
1226	—	—	—	—	11,84	Wolframeisen
1235	5,02	1,65	81,40	—	—	Manganeisen
1210	6,48	0,14	44,59	—	—	Manganeisen
1315	6,80	—	—	62,70	—	Chromeisen
1221	6,40	—	—	19,20	—	Chromeisen
1238	1,20	—	—	19,10	—	Chromeisen
1193	1,40	—	—	5,40	—	Chromeisen

Nickelstahl[1]), vortheilhaft hergestellt durch Zusammenbringen von Nickeloxyd oder gepulverte Erze mit Kohle gemischt, mit flüssigem Eisen, zeichnet sich durch grosse Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse aus. 3 Proc. Nickel bei 0,3 bis 0,4 Proc. Kohlenstoff geben den besten Stahl. Derartiger Nickelstahl, leicht angelassen, in Oel gehärtet, jedoch weder gewalzt noch geschmiedet, sondern lediglich gegossen, zeigt bei normalen Verhältnissen 70 k Festigkeit auf 1 qmm.

Nickelstahl eignet sich wegen Festigkeit, Härte, Zähigkeit u. s. w. zu Schiffswellen und anderen Achsen, zu Kessel- und anderen Blechen (hochprocentige Nickellegirungen für Schiffsbekleidungen, welche die Magnetnadel nicht ablenken und nicht rosten, während nickelärmere ersteres thun und leichter rosten), zu Propellern, Draht zu Torpedoschutznetzen, Dynamo-

1) J. 1892, 196; 1893, 284; 1895, 197; 1896, 122 u. 184; 1898, 175.

maschinen, Geschützen, Gewehrläufen, Wagenkuppelungen, Getriebe- und Steuerungstheilen, Fahrradtheilen, Werkzeugen und endlich zu Gegenständen, bei welchen Zähigkeit und Härte von ausschlaggebender Bedeutung sind. Legirungen von Eisen mit 10 bis 16 Proc. Nickel, 3 bis 8 Proc. Mangan und 1,5 Proc. Kohlenstoff sollen ausserordentlich zähe sein (J. 1897, 259).

Verschiedene Analysen von Nickelstahl ergaben:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,52	0,41	0,32
Silicium	0,39	0,14	0,41
Phosphor	0,03	0,03	0,019
Schwefel	0,02	0,01	0,014
Mangan	0,36	0,19	0,19
Nickel	4,63	5,33	6,54
Kobalt	—	0,05	0,04
Kupfer	0,02	0,27	Spur
Eisen aus dem Abgange	94,03	93,57	92,467

Manganstahl[1]), meist mit 2 bis 20 Proc. Mangan, wird mit Hilfe von Ferromangan hergestellt. Er ist sehr zähe und lässt sich ausgezeichnet härten, wird aber des verhältnissmässig hohen Preises wegen in Deutschland wenig angewendet.

Chromstahl[2]), durch Zusammenschmelzen von Ferrochrom mit Eisen hergestellt, ist bis jetzt von geringer Bedeutung.

Wolframstahl[3]), in entsprechender Weise hergestellt, wird schon häufiger angewandt. Verschiedene Analysen von Wolframstahl ergaben:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,913 Proc.	2,16 Proc.	0,654 Proc.
Wolfram	2,133	6,97	3,846
Silicium	0,224	0,80	0,140
Phosphor	0,033	0,03	0,045
Schwefel	0,006	0,01	0,030
Mangan	0,219	1,14	0,858
Kupfer	0,012	0,01	Spur
Nickel	0,008	—	—
Chrom	—	0,29	—
Eisen aus dem Abgange	96,452	88,59	94,435

Molybdänstahl hält eine Bearbeitung im heissen Zustande, sowie das Härten besser aus als der Wolframstahl und zeigt da keine Risse, wo der Wolframstahl sehr oft solche aufweist. Dies dürfte vielleicht auch der Grund für die Versuche sein, Wolframstahl und namentlich Chromo-Wolframstahl durch Molybdänstahl zu ersetzen (J. 1897, 261).

Vanadinstahl (J. 1895, 174) kommt sehr wenig vor; auch Siliciumstahl ist wenig aussichtsvoll (J. 1890, 324). Durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Silicium wurden Krystalle von $SiFe_2$, $SiCr_2$, $SiCo_2$ und $SiNi_2$ erhalten (J. 1896, 238); durch Schmelzen von Eisen, Kohle und Sand im elektrischen Ofen wurde Fe_3Si_2 erhalten (J. 1896, 276).

Beachtenswerth ist noch folgende in Deutschland geltende Bezeichnung des Eisens (vgl. J. 1888, 279; 1889, 263):

Technisch verwerthetes Eisen
- leicht schmelzbar, nicht schmiedbar: Roheisen
  - mit Graphit: graues Roheisen
  - mit amorphem Kohlenstoff: weisses Roheisen
- schmiedbar, schwer schmelzbar: schmiedbares Eisen
  - in flüssigem Zustande erhalten: Flusseisen
    - härtbar: Flussstahl
    - nicht härtbar: Flussschmiedeisen (kurz Flusseisen)
  - in nichtflüssigem Zustande erhalten: Schweisseisen
    - härtbar: Schweissstahl
    - nicht härtbar: Schweissschmiedeisen (kurz Schweisseisen)

1) J. 1888, 277; 1893, 272; 1895, 201; 1897, 262; 1898, 177.
2) J. 1888, 275; 1893, 215; 1894, 152; 1895, 201; 1896, 122.
3) J. 1884, 8; 1886, 15; 1888, 272; 1893, 215; 1894, 122; 1896, 122.

Statistik.

Roheisenerzeugung in Tausend Tonnen.

	1861	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1896	1897
England	3864	4896	6060	6432	7802	7369	8033	7703	8660	8796
Deutschland	592	975	1391	2029	2729	3687	4658	5465	6373	6880 [1]
Frankreich	888	1290	1173	1416	1733	1630	1962	2003	2334	2472
Belgien	312	471	565	540	608	713	788	829	933	1035
Oesterreich-Ungarn	315	292	403	463	464	715	965	1080	837	928
Russland	286	299	360	427	446	528	927	1454	—	—
Schweden	200	227	300	351	406	464	456	463	—	—
Italien	2	6	14	29	17	16	14	9	21	—
Spanien	35	50	54	37	86	159	171	218	154	297
Uebrige Länder Europas	30	30	35	40	40	50	50	50	—	—
Summe von Europa	6524	8536	10355	11764	14331	15331	18024	18865		
Ver. Staaten von Nordamerika	663	845	1691	2056	3896	4111	9353	9446	8623	9653
Uebrige Länder der Erde	100	100	100	100	100	350	250	300		
Summe der Roheisenerzeugung auf der Erde	7287	9481	12146	13920	18327	19792	27627	28762		

Im Jahre 1800 betrug die Production der ganzen Welt nur etwa 825 Tausend Tonnen.
1 hk = 100 k Roheisen (Puddelroheisen) kostete im Jahre

1880	56 Mark
1885	42 „
1890	85 „
1895	52 „
1898	61 „

Dagegen kostet 1 hk

Herrenuhrzugfedern (das Dutzend zu 2 Mark)	8 000 Mark
Damenuhrzugfedern kleinster Sorte	80 000 „
Spiralfedern (sog. Unruh) der kleinsten Damenuhr	1 736 000 „

Die Spiralfeder der kleinsten Damenuhr hat eine Dicke von 0,02 mm und wiegt 0,08 g, demnach wiegt 1 Gross 1,152 g; 1 k gibt 868 Gross, von denen jedes in der Fabrik 20 Mark kostet, wodurch der Preis von 1 736 000 Mark für 100 k Stahldraht in diesen Federn, d. h. der sechsfache Preis von unverarbeitetem Golde herauskommt. Da nun der Uhrmacher eine Feder ohne die Arbeit des Einsetzens durchschnittlich mit 0,40 Mark in Anrechnung bringt, so ergibt sich, dass das Publikum 100 k derartige Uhrfedern mit 5 Millionen Mark bezahlt.

Mangan.

Vorkommen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein MnO_2, weniger werden Braunit Mn_2O_3, Manganit Mn_2O_3, H_2O, Hausmannit Mn_3O_4 und Manganspath $MnCO_3$ verwendet. Der Braunstein des Handels ist fast durchweg ein aufbereitetes Gemenge von Pyrolusit mit Hausmannit, Braunit und andern Manganerzen.

Darstellung[2]. Mangan wird besonders mit einem grösseren oder geringeren Eisengehalte als Ferromangan[3] in Hochöfen unter Zusatz von reichlich Kalk hergestellt. Das Mangan hat eine grosse Neigung, in die Schlacke zu gehen, so dass beim

1) Im Werthe von 350 Millionen Mark; 1898 lieferte Deutschland 7403 Tausend Tonnen Roheisen. Ausführl. Statistik des Hüttenw. bringen Fischer's Jahresber. d. chem. Technologie.

2) J. 1880, 9; 1881, 20 und 61; 1882, 17; 1884, 146; 1885, 90; 1886, 155; 1888, 293; 1890, 336; 1895, 197; 1896, 183.

3) C. Prieger in Wiesbaden stellte Ferromangan 1862 zuerst im Grossen dar; jetzt besonders die Gutehoffnungshütte.

Hochofenbetriebe 40 bis 50 Proc. des Mangangehaltes der Erze in der Schlacke wieder zu finden sind und beträgt der Gehalt derselben an metallischem Mangan bis 9 Proc. Einen höheren Mangangehalt als 60 Proc. der Erze überzuführen, ist selten lohnend, da einestheils der Koksverbrauch zu hoch wird und die Production zurückgeht, anderentheils aber das Spiegeleisen selbst bei höherem Mangangehalte durch Aufnahme von Silicium graue Stellen bekommt. Analysen von Ferromangan:

	I	II	III
Kohlenstoff	6,21	6,60	5,87
Silicium	0,28	0,09	0,21
Phosphor	0,06	0,30	0,30
Kupfer	0,14	—	0,09
Mangan	69,64	81,24	57,60
Eisen	23,25	12,00	35,03
Kobalt	—	—	0,07

Einige Meter unter der Gicht des Hochofens wird die Temperatur schon so hoch gestiegen sein, dass die Umwandlung des MnO_2 in Mn_3O_4 nahezu vollendet sein wird, bei welcher Umwandlung bereits Sauerstoff entwickelt wird: $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O$.

Dieser Sauerstoff wird Koks unter Entwicklung von Wärme verbrennen, so dass sich unterhalb der Gicht eine glühende Schicht von Koks befindet. Der aufsteigende Gasstrom wird eine gewisse Menge von CO_2 enthalten, welche der Reduction in den tieferen Ofenschichten entstammt, wobei etwa folgende Reaction sich ergibt: $Mn_3O_4 + CO = 3\,MnO + CO_2$.

Diese CO_2 wird in Berührung mit glühendem Koks in Kohlenoxyd verwandelt. $CO_2 + C = 2\,CO$. In Folge dieser Reaction bestehen die Gichtgase nur aus Stickstoff und Kohlenoxyd, eignen sich zum Heizen von Kesseln und Winderhitzungsapparaten (wobei aber der mitgeführte Manganstaub sehr lästig ist), veranlassen aber auch einen grossen Verlust an Brennstoffen. Um die Entstehung des den Hochofengang schädigenden Oberfeuers zu verhindern, ist eine vorausgängige Röstung nothwendig.

Man kann annehmen, dass in einer gewissen Höhe der Hochöfen die gegichteten Erze aus Mn_3O_4 und Fe_2O_3 bestehen. Das Eisenoxyd wird unter der reducirenden Einwirkung des aufsteigenden Gasstromes rasch in metallisches Eisen übergeführt, während Mn_3O_4 durch Kohlenoxyd nur zu MnO reducirt wird. Die schliessliche Reduction des MnO zu Metall erfolgt nur durch Berührung mit Kohlenstoff. $MnO + C = Mn + CO$. Es scheint, dass das Eisen die Reduction des Mangans erleichtert; jedenfalls wird das metallische Mangan erst viel später, etwa in Höhe der Formen erzeugt. Geschützt vor der Wiederoxydation durch den Gehalt an Kohlenstoff, durch die Schlackenhüllen, tropft das Mangan gleichzeitig mit dem reducirten Eisen in das Gestell des Ofens. Beim Abstich entweicht immer etwas Rauch, bald weiss, bald röthlich, welcher entweder durch die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft oder durch aus dem Metallbad entweichende Mangandämpfe, welche sich augenblicklich oxydiren, gebildet wird. Man muss die Berührung mit Feuchtigkeit beim Abstich vermeiden, weil Mangan das Wasser sehr leicht zersetzt. Man kann daher das Abkühlen durch Anspritzen mit Wasser nur bei einem Mangangehalt, der unter 30 Proc. ist, und nur dann anwenden, wenn die Temperatur unter die Rothglühhitze gefallen ist (J. 1890, 290).

Zur Herstellung von kohlenstoffarmem Ferromangan wird Manganoxydul mit 30proc. Ferrosilicium und einem Flussmittel zusammengeschmolzen. In entsprechender Weise kann Ferronickel, Ferrochrom und Ferrowolfram erhalten werden. (J. 1893, 273).

Zur Herstellung von kohlenstoffarmem Mangan werden nach Greene (J. 1893, 287) Manganerze durch Wassergas zu MnO reducirt, dieses wird dann durch Schmelzen mit Aluminium oder Magnesium zu Metall reducirt. Das Aluminiumverfahren wurde besonders von Goldschmidt weiter ausgebildet (s. Aluminium).

Moissan (J. 1893) erhielt durch Schmelzen von Manganoxydul mit Kohle im elektrischen Ofen Mangan mit 6,4 bis 14,6 Proc. Kohlenstoff. Die Gewinnung von Mangan durch Schmelzen mit Elektricität ist bis jetzt wenig aussichtsvoll; desgl. die Herstellung von Mangan durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlor- und Fluormangan (J. 1894, 353 u. 365).

Kupfermanganlegirungen wurden zuerst (1849) von Gersdorff, dann von Schröter in Wien hergestellt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Kohle im Tiegel. Jetzt liefert besonders die Isabellenhütte bei Dillenberg Manganbronzen (J. 1893, 358). Sie sind dehnbar, sehr hart, politurfähig, ihre Farbe ist weiss bis rosa. Manhès benutzte dieselben, um bei der Affinirung des Kupfers das Kupferoxydul zu reduciren, so dass hier die Manganlegirung eine dem Ferromangan in der Stahlfabrikation entsprechende Rolle spielt. Manganneusilber aus 80 Proc. Kupfer, 15 Proc. Mangan und 5 Proc. Zink ist weiss, lässt sich gut verarbeiten und nimmt eine schöne Politur an. Manganbronzen zeigen grosse Festigkeit (J. 1892, 197).

Mangansilicium, $SiMn_2$, erhalten durch Erhitzen von Manganoxyd mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Schmelzofen, ist sehr hart, spröde, metallisch glänzend. Durch Erhitzen von Kupfer und Silicium entsteht Kupfersilicium, $SiCu_2$, als sehr harte Legirung. (J. 1896, 307.)

Kobalt.

Kobalt kommt hauptsächlich als Speiskobalt $CoAs_2$ und als Kobaltglanz CoAsS vor.

Zur Gewinnung von Kobalt[1]) werden die Erze oxydirend, dann chlorirend geröstet und ausgelaugt; aus der gereinigten Lösung wird Kobalt als Oxyd gefällt, welches dann reducirt wird, oder elektrolytisch. Nach Vortmann (J. 1894) werden sowohl Kobalt- als auch Nickelsalze bei Abwesenheit von Alkalisulfaten durch den elektrischen Strom in der Weise zersetzt, dass sich an der Kathode Kobalthydroxydul bez. Nickelhydroxydul oder basische Salze derselben abscheiden. Wird nach einiger Zeit die Richtung des Stromes gewechselt, so löst sich das abgeschiedene Nickeloxydulhydrat auf, während das Kobaltoxydul zu Kobaltoxydhydrat oxydirt wird. Indem von Zeit zu Zeit die Richtung des Stromes umgekehrt wird, gelingt es, alles Kobalt als braunschwarzes Hydroxyd zu fällen, während das Nickel in Lösung bleibt (vgl. J. 1892, 209; 1895, 196). Wohl das meiste Kobalt wird gleichzeitig mit Nickel gewonnen.

Kobalt besitzt eine fast silberweiße Farbe mit einem Stich ins Röthliche, hat lebhafteren Metallglanz als Nickel und lässt sich gut poliren. Durch Elektrolyse oder durch Reduction aus dem reinen Oxyd erhalten, ist es geschmeidig und dehnbar; unter den gewöhnlichen Umständen geschmolzen, ist das Kobalt porös und krystallinisch und gestattet weder eine Behandlung mit dem Hammer noch ein Auswalzen. Nach Fleitmann ist die Ursache dieses Mangels an Dehnbarkeit eine Absorption von Kohlenoxyd, und lässt sich durch Zusatz von 0,1 Proc. Magnesium beseitigen. Erst in sehr hoher Temperatur schmilzt es (S. 156). In der Weissglühhitze lässt sich Stahl und Eisen mit Kobalt zusammenschweissen und auf beiden Seiten mit Kobalt plattirtes Eisen zu den dünnsten Nummern auswalzen. Von verdünnten Säuren wird es langsam, von Salpetersäure und Königswasser leichter aufgelöst[2]).

Kobaltfarben. Die auf Kobaltfarben zu verarbeitenden Erze werden geröstet und heissen dann Safflor oder Zaffer. Je nach der Reinheit der gerösteten Kobalterze unterscheidet man ordinäre (SO), mittlere (MS) und feine (FS und FFS) Safflore. Man stellt aus dem Safflor dar: die Smalte, das Kobaltultramarin, das Coeruleum (Coelin) und das Rinmann'sche Grün (Kobaltgrün, Sächsischgrün), an welche sich das Kobaltgelb, das Kobaltviolet und die Kobaltbronze anschliessen.

Smalte. Schmilzt man Zaffer (unreines Kobaltoxydul) mit Kieselsäure und Kali zusammen, so erhält man ein tiefblaues Glas, welches im feingemahlenen Zustande unter dem Namen Smalte bekannt ist[3]). Man stellt die Smalte auf den Blaufarbenwerken dar, indem man die

1) J. 1888, 294; 1890, 338; 1893, 285; 1894, 246; 1895, 195.

2) J. 1880, 171; 1882, 120; 1883, 149; 1884, 150; 1886, 158.

3) Von Schürer Mitte des 16. Jahrhunderts entdeckt. Derselbe verkaufte sein Geheimniss an Engländer, welche Farbemühlen anlegten und das Kobalt aus Sachsen kommen liessen. Zu gleicher Zeit entstanden in Böhmen 11 Farbemühlen. Alle diese Werke gingen aber ein, als Kurfürst Johann I. die Kobaltausfuhr aus Sachsen verbot und selbst die noch bestehenden Blaufarbenwerke bei Schneeberg anlegte.

gerösteten Kobalterze mit Quarz und Potasche in Häfen in einem Glasofen zusammenschmilzt; das erhaltene Glas wird, sowie es aus dem Ofen kommt, abgelöscht, wodurch es mürbe wird und zerfällt. Darauf wird das Glas gepocht und mit Wasser fein gemahlen. Das feingemahlene Pulver lässt man mit Wasser in Waschfässern stehen, was sich zuerst absetzt, ist das gröbere Streublau (Streusand), welches auf die Mühle zurückgegeben oder in den Handel gebracht wird. Aus der trüben Flüssigkeit setzen sich nach und nach ab Couleur (gröberes Pulver), Eschel und Sumpfeschel. Durch wiederholtes Mahlen und Auswaschen stellt man aus der gewöhnlichen Smalte verschiedene Sorten dar. Die beste, d. h. die kobaltreichste Sorte heisst Königsblau. Ludwig fand in 100 Theilen

	norwegischer Smalte	deutscher Smalte	
	höhere Couleur	hohe Eschel	grobe blasse Couleur
Kieselsäure	70,86	66,20	72,11
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Kali und Natron	21,41	16,31	1,80
Thonerde	0,43	8,64	20,04

Man benutzt die Smalte zum Bläuen des Papiers, der Leinwand und der Stärke, zum Blaufärben des Krystallglases, der Porzellan- und Fayencewaaren und des Emails u. s. w. In der neueren Zeit ist die Smalte in ihrer Anwendung zum Bläuen fast ganz durch das künstliche Ultramarin verdrängt worden.

Kobaltspeise. Da das Rösten der Kobalterze meist nicht lange genug fortgesetzt wird, um das in den Erzen enthaltene Nickel zu oxydiren, so schmilzt dieses in den Häfen mit den noch vorhandenen Metallen und dem Arsen zu einer Masse zusammen, welche Kobaltspeise genannt wird. Sie ist von weisser, ins Röthliche gehender Farbe, starkem Metallglanz und besteht aus 40 bis 56 Proc. Nickel, 26 bis 44 Proc. Arsen, ausserdem aus Kupfer, Eisen, Wismuth, Schwefel u. s. w. Eine aus dem sächsischen Erzgebirge stammende Speise bestand nach einer von R. Wagner (1870) ausgeführten Analyse aus:

Nickel	48,20
Kobalt	1,63
Wismuth	2,44
Eisen	0,65
Kupfer	1,93
Arsen	42,08
Schwefel	3,07

Nickel.

Vorkommen. Die wichtigsten Nickelerze sind: Kupfernickel (Rothnickelkies) NiAs, Antimonnickel NiSb, Weissnickelkies $NiAs_3$, Nickel- oder Haarkies NiS und Nickelantimonglanz NiSbS. Besonders wichtig ist der in Neucaledonien vorkommende Garnierit (Pimelit oder Numeït), ein Nickel-Magnesiumhydrosilicat (mit 11 bis 16 Proc. Ni), sowie die Südburyerze (nickelhaltiger Chalcopyrit und Pyrrhotit) und Genthit, mit 12 bis 29 Proc. NiO in Oregon (J. 1896, 184). Am Ural findet sich kieselsaures Nickeloxydulhydrat als Revdinskitt (J. 1890, 339). Auch ein mit Nickelerzen durchsetzter Magnetkies und Schwefelkies dient zur Nickelgewinnung, auch die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke (s. oben) und gewisse bei manchen Kupferhüttenprocessen erzeugte Producte, z. B. der Nickelvitriol, der bei der Verhüttung des Kupferschiefers in Mansfeld als Nebenproduct auftritt. Auch in manchen Braunsteinsorten findet sich Nickel[1]) sowie in gewissen Magneteisensteinen.

Herstellung[2]). Die Nickelerze kommen (abgesehen von Amerika) meist mit anderen Erzen oder Gangart gemengt vor, so dass der eigentlichen Nickeldarstellung meist ein Concentrationsschmelzen vorausgeht. Als Concentrationsmittel verwendet man bei Erzen, welche das Nickel als Schwefelmetall enthalten, Schwefeleisen, bei

1) In England stellte man früher aus den Rückständen der Chlorbereitung mittels Braunstein Kobalt und Nickel dar; nach Gerland gab 1 t Braunstein durchschnittlich 2,5 k Nickel und 5 k Kobalt.

2) J. 1880, 160; 1881, 68; 1882, 120; 1883, 149; 1884, 150; 1885, 99; 1886, 156; 1887, 371; 1892, 201; 1893, 281; 1894, 245; 1895, 195; 1897, 379; 1898, 169 u. 282.

Erzen dagegen, in denen das Nickel neben Arsen vorkommt, das Arsen. Das Product ist in dem ersten Falle Stein, in dem zweiten Speise. Aus diesen nickelhaltigen Producten stellt man dann auf trockenem oder auf nassem Wege entweder metallisches Nickel oder eine Legirung desselben mit Kupfer dar.

Auf der Isabellenhütte zu Dillenburg wird der nickelhaltige Schwefel- und Kupferkies, welcher im Durchschnitt 7,5 Proc. Nickel enthält, zunächst in überwölbten Röststadeln geröstet, zerschlagen, im Krummofen mit Koks auf Rohstein (I) verschmolzen, welcher geröstet und dann in demselben Ofen mit Schlackenzusätzen auf Concentrationsstein (II) verschmolzen wird. Um den Eisengehalt zu vermindern, aber noch so viel Schwefel darin zu lassen, dass der Stein der Zerkleinerung wegen spröde bleibt, wird derselbe im Herde verblasen, wodurch der Raffinationsstein (III) entsteht, aus welchem dann auf nassem Wege Nickel oder Nickellegirung dargestellt wird.

	I	II	III
Nickel	19	24	35
Kupfer	13	39	43
Eisen	35	12	2
Schwefel . . .	33	25	20

Schwedische und norwegische Erze mit 2 bis 4 Proc. Kobalt und Nickel werden im Schachtofen mit Koks verschmolzen. Die Beschickung besteht aus 70 k gebranntem Kalk auf 500 k Erz, 50 k Kalkstein und Converterschlacke. Ein Ofen setzt in 24 Stunden 20 t Erz und 1,5 t Schlacke auf 2 t Stein mit etwa 30 Proc. Nickel und Kobalt bei 2- bis 3monatlichem Gange durch, wobei der flüssige Stein direct in die mit feuerfestem Material ausgefütterte Birne mit seitlichen Düsen (vgl. S. 241) abgestochen wird. Der 30proc. Stein wird auf 75 bis 77 Proc. angereichert und dann dem nassen Processe übergeben. Die Flamme beim Bessemern[1]) ist anfangs kurz und gelb, wird dann weisser und nach 2 bis 3 Minuten rauchig; Schwefel und Arsen entweichen und der ganze Inhalt beginnt heftig zu kochen. Bei der Oxydation des Eisens gegen Ende des Processes verschwindet der Rauch und die Flamme wird immer heller. Nach 20 bis 25 Minuten ist der Process beendigt. Der Ofeninhalt wird in eine eiserne Form entleert, wobei eine Sonderung von Stein und Schlacke nach dem spec. Gewichte stattfindet. Der Stein enthält 75 bis 77 Proc., die Schlacke 1 bis 2 Proc. Kobalt und Nickel (J. 1889, 268).

Arsennickel enthaltende Erze, Kobaltspeise u. dgl. nickel- und arsenhaltige Hüttenproducte werden durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit entsprechenden Zuschlägen angereichert. Man verschmilzt arsenhaltige Nickelerze auf Speise z. B. zu Sangerhausen im Mansfeld'schen, während man in Freiberg und am Unterharze bei der Kupfer-, Silber- und Bleigewinnung erhaltene Speisen concentrirt, auf der Altenauer Hütte arsenfreie Hüttenproducte, z. B. nickelhaltige Kupferschlacken oder nickelhaltige Rückstände von der Silberextraction, auf Nickelspeise verschmilzt. Die Nickelspeisen enthalten 40 bis 55 Proc. Nickel, 30 bis 40 Proc. Arsen, ausserdem Schwefel, Eisen, Wismuth, Kupfer.

Der Nickelausscheidung auf nassem Wege geht gewöhnlich ein Rösten der Erze oder nickelhaltigen Hüttenproducte (Speise, Stein) voraus, um das vorhandene Eisen in Eisenoxyd überzuführen, Nickel, Kupfer und Kobalt aber als Sulfate oder Chloride in Wasser löslich zu machen. Aus der Lösung wird das Nickel als Oxyd oder als Sulfuret gefällt und aus dem Niederschlage Nickel dargestellt.

Aus der Speise lässt sich das Arsen entfernen, wenn man die geröstete Speise mit einem Gemenge von Natronsalpeter und Soda glüht, das entstandene Natriumarseniat mit Wasser auszieht, den Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und dann unter Zurücklassung von Eisenoxyd Nickel- und Kobaltvitriol auszieht. Nach dem Vorschlage von Wöhler kann man das Arsen

1) J. 1889, 268; 1894, 245 u. 249; 1895, 196; 1896, 190.

durch Schmelzen der Speise mit Schwefelnatrium und Auslaugen der Masse in Gestalt von Sulfosalz entfernen. — Die Fällung des Nickels aus der Lösung geschieht durch Kreide, mit der man bei fractionirter Fällung zuerst Eisen und Arsen, dann Kupfer abscheiden kann, so dass nur noch Nickel in der Lösung sich befindet, aus welcher das Nickel durch Kalkmilch gefällt wird. — Zur Ueberführung des Nickelniederschlags in Nickelmetall wird das Nickeloxydul nun mit Roggenmehl und Melasse zu einem steifen Teig eingestampft, der in Würfel von 1,5 bis 3 cm Seite zerschnitten wird. Diese Würfel werden getrocknet, dann mit Kohlenstaub in Tiegeln bei starker Hitze zu Metall reducirt; dasselbe geht seiner Strengflüssigkeit wegen nur in einen stark zusammengesinterten, äusserlich dichten Zustand über und kommt so als Würfelnickel in kleinen, etwas unregelmässigen Würfeln von etwa 1 cm Seitenlänge in den Handel. — Würfelnickel enthält 94 bis 99 Proc. Nickel. Seit der Einführung der galvanischen Vernickelung bringt man das Nickel in Barren von grosser Reinheit in den Handel.

Weitaus das meiste Nickel wird jetzt aus amerikanischen Erzen gewonnen.

Auf die neucaledonischen Nickelerze hat 1867 zuerst Garnier aufmerksam gemacht. Schon 1863 fand er die Ausstriche nickelhaltiger Lagerstätten, und 1875 beschrieb Dana das Erz nach ihm eingesendeten Proben unter dem Namen Garnierit. Anfang 1876 nahm Garnier das erste Patent zur Verhüttung der caledonischen Nickelerze „auf trockenem Wege", während Christophle und Bouilhet den nassen Weg empfahlen. Bis zur Eröffnung der neucaledonischen Gruben im J. 1878 betrug die Nickelproduction für die ganze Erde ungefähr 400 t, aber 1880 bereits 1200 t und 1884 sogar 2000 t. 1886 erfuhr der Verbrauch durch die Anwendung zu Panzerplatten eine Steigerung von 400 bis 500 t jährlich, so dass 1887 im Ganzen etwa 3000 t verbraucht wurden, von denen 2400 t allein auf Europa entfielen. Damals war Caledonien mit etwa 2600 t fast der alleinige Producent. Seitdem haben die 1888 kaum bekannten canadischen Gruben von Sudbury eine rasche Entwickelung gehabt. Zur Zeit werden jährlich etwa 6200 t Nickel gewonnen, davon etwa 5000 t aus amerikanischen Erzen.

Nach Garnier werden die Erze zunächst von ihren Gangarten durch Schmelzungen mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels befreit. Der erhaltene Rohstein (I) wird in einer Bessemerbirne bis zum Verschwinden des Eisens behandelt. Die aus der Birne kommende Masse (II) enthält wesentlich Nickel, Kobalt und Kupfer:

		Rohstein	
	Erz	I	II
Nickel	3,0	6,0	55
Kobalt	1,0	2,0	15
Kupfer	0,5	0,8	6
Eisen	23,0	38,2	2
Schwefel	42,5	53,0	22
Gangmasse	30,0	—	—

Das Product wird auf nassem Wege oder elektrolytisch verarbeitet.

Garnierit aus Neucaledonien wird in England in kleinen Kupolöfen verschmolzen, welche täglich 25 bis 30 t Erz mit etwa 20 Proc. Koks von der Beschickung verarbeiten. Das Ofenproduct enthält 50 bis 55 Proc. Nickel, 25 bis 30 Proc. Eisen und 16 bis 18 Proc. Schwefel. Zur Concentration werden die gepulverten und zweimal gerösteten Schwefelmetalle mit Quarzsand wieder geschmolzen, um das Eisen zu entfernen. So concentrirt man täglich 2000 k Schwefelmetall auf sogenannten Concentrationsstein. Die Schlacke enthält noch ungefähr 2,2 Proc. Nickel und gelangt zum Reductionsofen als gutes Flussmittel. Durch die erste Concentration sinkt der Eisengehalt auf 2,5 bis 3,0 Proc. und durch die zweite auf 0,5 bis 0,75 Proc., während die Schwefelmenge von mindestens 16 Proc. sich gleich bleibt. Im Bessemerconverter erfolgt die Operation rascher; 1000 k Schwefelmetall vom Kupolofen bearbeitet man mit Wind von etwa 40 cm Quecksilberdruck; die Temperatur steigt durch die Schwefelverbrennung, und zum Eisenverschlacken setzt man Sand hinzu, was in $1^1/_3$ Stunden vollständig erfolgt, wenn der Eisengehalt nicht 36 Proc. übersteigt. Bei mehr Eisen ist das Bad abzuschäumen und nach 25 Minuten Blasen neues Flussmittel einzubringen, weil die Reinigung unvollkommen wird, wenn viel Schlacke im Converter bleibt. Deutet diese auf Nickeloxydaufnahme, so sticht man in Coquillen

ab und der Eisengehalt ist unter 0,5 Proc. Nur Kobalt bleibt im Product zurück. Die Schlacke enthält 14 bis 15 Proc. Nickel, also viel mehr wie die Flammenofenschlacke, und zwar als mechanisch eingemengte Stückchen. Man bringt sie in den Reductionsofen zurück. — Der erhaltene Concentrationsstein besteht hauptsächlich aus Schwefelnickel oder einem Gemisch von Schwefelnickel und Schwefelkupfer, wenn er von Haus aus aus kieselhaltigem Erz gewonnen war, mit nicht über 0,5 Proc. Eisen und ebensoviel anderen Fremdstoffen. Der Stein wird fein zerkleinert, gesiebt und im Flammofen geröstet. Reines Schwefelnickel röstet 8 Stunden lang, mit Schwefelkupfer gemengt aber nur 6 Stunden. 24 hk geröstetes Metall braucht dabei 20 hk Kohlen; die Ofentemperatur ist dunkelroth, aber gegen Operationsschluss hellroth. Das Product mit höchstens 1 Proc. Schwefel wird fein gemahlen, gesiebt und in einem kürzeren Ofen bei Hellrothglut in Posten von 5 hk in 6 Stunden geröstet. Dies Product besteht aus Nickeloxyd, oder Oxyden des Nickel und Kupfer und muss höchstens 0,4 Proc. Schwefel enthalten. — Für die Reduction mengt man das Oxyd erst mit Mehl u. dgl., um eine formbare Masse zu erhalten und erhitzt das Ganze dann stark mit Holzkohlenpulver. (J. 1892, 202; 1893, 282; 1897, 379.)

Sudburyerze (Canada) mit etwa 3 Proc. Nickel und 3 Proc. Kupfer werden in grossen Haufen geröstet, dann in einem Schachtofen auf Rohstein verschmolzen. Im Durchschnitt hat der Nickelrohstein folgende Zusammensetzung: Kupfer 20 Proc., Nickel 18 bis 23 Proc., Eisen 25 bis 35 Proc., Schwefel 20 bis 30 Proc. Der Nickelhalt wechselt in ziemlich weiten Grenzen, weil man bemüht ist, denselben dem Wunsche der Käufer anzupassen. — Auf den Werken der Canadian Copper Company in Sudbury wird der Nickelrohstein in Birnen concentrirt bez. raffinirt. Es sind zu diesem Zwecke drei Birnen aufgestellt, von welchen die eine im Betriebe steht, während die zweite mit frischem Futter versehen wird und die dritte für eine neue Hitze fertig vorbereitet steht. Der Rohstein wird umgeschmolzen und in diesem Zustande ähnlich wie beim Kupfer in die Birne geleitet. In der so eingerichteten Bessemeranlage werden in 24 Stunden ungefähr 25 t Rohstein verarbeitet, wobei 15 t Concentrationsstein fällt. Durch das Verblasen in den Birnen wird fast das ganze Eisen des Rohsteines verschlackt und der Schwefelhalt bis auf 15 bis 5 Proc. herabgesetzt. Das Kupfer wird in dem Spurstein auf 45 Proc. und Nickel auf 40 Proc. angereichert. Die beim Verblasen eines 20proc. Steines auf 40proc. Spurstein fallenden Schlacken halten nur ungefähr 3,5 Proc. Nickel und 2 Proc. Kupfer. Diese Schlacken werden der Schachtofenarbeit zurückgegeben. Der durch Bessemern erzeugte Concentrationsstein hat im Mittel: Kupfer 43,36 Proc., Nickel 39,96 Proc., Eisen 0,3 Proc., Schwefel 13,76 Proc., Silber 7 Unzen (0,024 Proc.) und Gold 0,1 bis 0,5 Unzen (0,00034 bis 0,0017 Proc.) für 1 t. — Die weitere Verarbeitung des Concentrationssteines in den Vereinigten Staaten richtet sich insbesondere darnach, ob eine Kupfernickellegirung oder aber Nickeloxyd und metallisches Nickel verlangt werden. Für den ersteren Zweck wird der Concentrationsstein zunächst geröstet und dann entweder mit Holzkohle oder mit reducirenden Gasen direct auf genannte Legirung reducirt. Letztere wird raffinirt und hält 50 Proc. Kupfer, 49 Proc. Nickel und kleine Mengen von Silicium, Eisen und Kohlenstoff. Diese Legirung wird im Handel mit „50—60“ bezeichnet und findet zum grossen Theile zur Darstellung des Neusilbers ihre Verwendung. Sie hat einen niederen Schmelzpunkt, und ihre Verwendung bietet insofern einen ökonomischen Vortheil, als zur Darstellung des Neusilbers nur noch ein Zinkzusatz nothwendig ist. — Handelt es sich jedoch darum, den Concentrationsstein auf Nickeloxyd oder metallisches Nickel zu verarbeiten, so wird zur Trennung des darin enthaltenen Kupfers der „Orford“-Process benutzt. Das Schmelzen des Concentrationssteines und der Böden mit rohem Glaubersalz geschieht in Schachtöfen. Der Zuschlag des Natriumsulfats muss so geregelt werden, dass das meiste Kupfer und Eisen in Sulfide überführt wird. Letztere Schwefelverbindungen bilden mit der im Schachtofen ebenfalls entstandenen Soda eine leichtflüssige Schmelze, welche sich von dem schwereren Schwefelnickel leicht trennt, indem sie die sog. „Köpfe“ bildet, während das Schwefelnickel sich in den „Böden“ (bottoms) ansammelt. Die Trennung der Schwefelverbindungen im geschmolzenen Zustande erfolgt nach dem spec. Gewichte, wodurch eine Anreicherung der Steine herbeigeführt wird. Die von den Böden abgetrennten Köpfe werden dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt, wobei in denselben durch den Verwitterungsprocess Aetznatron entsteht. Diese Köpfe werden dann wieder mit Concentrationsstein umgeschmolzen, wobei das Aetznatron einen Theil des im Stein enthaltenen Schwefels aufnimmt und mit dem vorhandenen Kupfer und Eisen Schwefelverbindungen entstehen lässt, die sich in Folge ihres kleineren spec. Gewichtes in dem oberen Theile der Schmelze ansammeln, während das Nickel in halbmetallischem Zustande zu

Boden fällt. Die so entstandenen „Böden“ werden dann nach dem Schema weiter behandelt, wobei man schliesslich reines Schwefelnickel erhält, welches durch Röstung in Nickeloxyd überführt wird (J. 1896, 189; 1897, 379).

Auf der Hütte von Saint Denis, der Firma Christofle gehörig, hat man caledonische Erze gleichzeitig auf trockenem und nassem Wege verarbeitet; letzterer bedarf hauptsächlich kupfernickelhaltige Steine von einem ersten Schmelzen von kupfer- und nickelhaltigen Kiesen. Aber das ist nur eine nebensächliche Production; die Trennung erfolgt in einer chlorwasserstoffsauren Lösung. Man beginnt mit der Steinbehandlung mittels Chlorwasserstoffsäure und benutzt den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff zum Fällen des Kupfers aus den von früheren Operationen herrührenden Lösungen. Das Eisen fällt man, indem man dasselbe durch Chlorkalk und einen Luftstrom oxydirt. Das Nickel endlich erhält man als einen grünlichen, gelatinösen Hydratniederschlag mittels Kalkmilch. Dieses Oxyd kann man zur Darstellung von Nickelsulfat für die Galvanoplastik verwenden, oder getrocknet und calcinirt zusammen mit dem trocken gewonnenen Oxyd reduciren (vgl. J. 1886, 156; 1892, 207).

Zur Herstellung von Kobalt und Nickel werden nach Moissan (J. 1893) die betr. Oxyde mit Kohle gemischt im elektrischen Schmelzofen leicht reducirt. Mit überschüssiger Kohle erhaltenes Nickel enthielt:

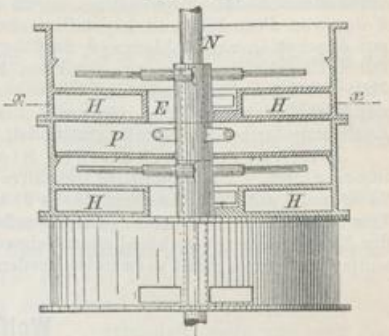
Nickel	86,10	87,62	90,40
Kohlenstoff	13,47	11,90	6,19

Eigenartig ist das Verfahren von Mond[1]), Nickel als Kohlenoxydverbindung zu gewinnen. Darnach wird das in nickelhaltigen Erzen enthaltene Nickel zunächst durch „Rösten“ in Oxyd übergeführt, welches dann durch „Reduction“ in den metallischen Zustand übergeführt werden muss, um eine Vereinigung desselben mit Kohlenoxyd zu ermöglichen. Da die Temperatur, bei welcher die Reduction ausgeführt werden muss, bedeutend höher (300° bis 400°) liegt als diejenige, bei welcher die Behandlung mit Kohlenoxyd zu geschehen hat, so muss das Material nach der Reduction möglichst schnell (um einen ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen) auf eine ganz bestimmte Temperatur (50 bis 60°) abgekühlt werden, bevor es der Einwirkung des Kohlenoxydes ausgesetzt werden kann. — Die Reduction des Nickeloxydes durch Generator- oder Wassergas beginnt bei etwa 300°, bei 350° findet die Reduction mit mässiger Schnelligkeit statt und wird das bei dieser Temperatur reducirte Nickel vom Kohlenoxyd bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig aufgenommen. Die Verflüchtigung des Nickels findet am schnellsten und vollständigsten bei 50 bis 60° statt; wird diese Temperatur überschritten, so findet sofort eine Zersetzung des anfänglich gebildeten Nickelkohlenoxyds statt; es erfolgt eine Abscheidung von metallischem Nickel, so dass die Verflüchtigung wiederum nur eine theilweise wird. — Der Apparat, welcher die Erfüllung dieser Bedingungen bei der technischen Anwendung des Verfahrens gestattet, besteht aus zwei Haupttheilen, dem „Reducirer“ und dem „Verflüchtiger“, beides stehende, neben- oder übereinander angeordnete Cylinder, welche Abtheilungen enthalten, die miteinander in Verbindung stehen. Im „Verflüchtiger“ findet die Behandlung des reducirten und auf eine bestimmte Temperatur abgekühlten nickelhaltigen Materials mit Kohlenoxyd statt. Im „Reducirer“ erfolgt hingegen die Ueberführung des Nickeloxydes in den metallischen Zustand und Abkühlung desselben auf die für die Behandlung mit Kohlenoxyd geeignetste Temperatur. — Der „Reducirer“ muss so eingerichtet sein, dass in allen Theilen desselben die Temperatur des in Behandlung befindlichen Materials je nach Bedarf verändert und innegehalten werden kann. Um dies zu ermöglichen, wird der „Reducirer“ aus einzelnen kurzen Cylindern zusammengesetzt, deren jeder für sich allein von aussen erhitzt oder abgekühlt werden kann, um eine vollständige unabhängige Controle über die Temperatur des Materials in jedem einzelnen Cylinder desselben zu ermöglichen. — Das Erhitzen oder Abkühlen der einzelnen Cylinder oder Abtheilungen findet im hohlen Boden *H* (Fig. 198 u. 199) derselben

1) J. 1891, 210; 1892, 199; 1898, 170.

statt, der Hohlraum ist durch eine Scheidewand so getheilt, dass die Heizgase, die kalte Luft oder das Kühlwasser, welche durch die Oeffnung O_1 in den Hohlraum eintreten, nur in der Richtung des Pfeiles denselben durchstreichen und durch die Oeffnung O entweichen können. Die Oeffnung O_1 eines jeden Cylinders ist durch eine Röhre, welche einen Schieber oder ein Ventil enthält, je nach Bedarf mit einer Heissluft-, Luft- oder Wasserleitung verbunden, während die Oeffnung O mit den entsprechenden Abzugskanälen oder Ableitungen in Verbindung steht. Die einzelnen Cylinder sind oben offen und werden so aufeinander gesetzt, dass der Boden des einen den Deckel des darunter befindlichen bildet. Um eine gleichmässige Vertheilung und ununterbrochene Fortbewegung des in Behandlung befindlichen Materials über die erhitzten oder abgekühlten Böden der einzelnen Cylinder zu ermöglichen, bringt man im oberen Theil des Cylinders eine Platte P an, welche an die Triebwelle zwar anschliesst, deren freie Bewegung jedoch nicht hindert. Die Platte hat einen kleineren Durchmesser als der Cylinder, so dass ein Zwischenraum z freibleibt, durch welchen das Material auf den Boden des Cylinders fallen kann. Die Triebwelle N trägt in jedem Cylinder zwei Rührer, welche das Material auf der Platte P von der Mitte gegen den Umfang derselben und am Boden des Cylinders vom Umfang gegen die Mitte desselben schaffen, wo es durch die Oeffnung E, welche vom Heizraume H abgeschlossen ist, auf die im benachbarten unteren Cylinder befindliche Platte P fällt. Die obersten zwei bis drei Abtheilungen des Reducirers dienen zum Erhitzen des nickeloxydhaltigen Materials auf die zur Einleitung der Reduction nöthige Temperatur (300°). In den nächstfolgenden Abtheilungen findet die Reduction statt, dabei wird viel Wärme frei, so dass die Zuführung der Heizgase in die Heizkammern hier allmählich verringert werden muss, um die Temperatur des Materials nicht über 400° steigen zu lassen; die noch weiter unten befindlichen Abtheilungen werden weder geheizt noch gekühlt, da die Reactionswärme genügt, um die Temperatur im Apparat auf 300 bis 400° zu erhalten. In den untersten Abtheilungen hingegen wird das reducirte Material durch Einführen von kalter Luft oder Wasser in die Kammern H so weit abgekühlt, dass die Temperatur des in den „Verflüchtiger" gelangenden Materials 50 bis 60° beträgt.

Fig. 198.



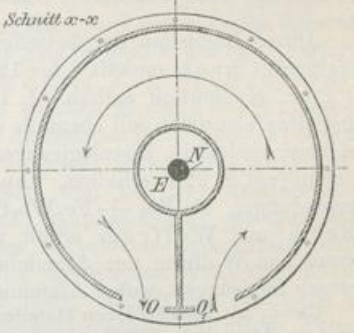


Fig. 199.

Zur Gewinnung von metallischem Nickel aus Nickelcarbonyl in Form von Kugeln oder rundlichen Massen, wobei dieser Uebelstand vermieden wird und das gewonnene Material besonders zur Herstellung von Legirungen geeignet ist, werden die nickelcarbonylhaltigen Gase nicht in leere Kammern geleitet, sondern über metallisches Nickel, welches in Form von kleinem Schrot in granulirtem Zustande angewendet wird, während das Metall auf die zur Zersetzung des Carbonyls (ungefähr 200°) erforderliche Temperatur erhitzt wird. Das aus dem Carbonyl abgeschiedene Nickel überzieht das schon vorher vorhandene Schrot, welches in Folge dessen beständig an Durchmesser zunimmt.

Nickel ist fast silberweiss mit einem geringen Stich ins Gelbliche, strengflüssig, ziemlich hart, sehr dehnbar und politurfähig und hat 8,97 bis 9,26 spec. Gewicht. Im reinen Zustande

lässt es sich walzen, schmieden und zu Draht ziehen. Es hat manche Aehnlichkeit mit dem Eisen, unterscheidet sich aber durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien von demselben, eignet sich daher auch zur Herstellung von Tiegeln u. dgl. für Laboratorien; seiner silberähnlichen Farbe wegen und weil es den Einflüssen von Luft, Wasser und vielen Säuren ziemlich widersteht, findet es zur Herstellung silberähnlicher Legirungen, namentlich des Neusilbers oder Argentans (S. 256) und auch als Bestandtheil der Scheidemünzen (im Deutschen Reiche[1]), in der Schweiz, in Belgien u. s. w.), und endlich als Ueberzug anderer Metalle Anwendung. Dem durch Schmelzen im Grossen erhaltenen Nickel geht in Folge von Porosität und krystallinischem Gefüge die Dehnbarkeit ab, was nach Fleitmann auf Absorption von Kohlenoxyd zurückgeführt werden kann. Man beseitigt diesen Uebelstand durch Umschmelzen mit etwa 0,1 Proc. Magnesium oder mit Mangan. — In der Weissglühhitze lässt sich Nickel mit Stahl und Eisen zusammenschweissen. Auf einer oder auf beiden Seiten mit Nickel plattirtes Eisen lässt sich bis zu den dünnsten Nummern auswalzen, ohne dass eine Loslösung der beiden Metalle stattfindet.

Die Angreifbarkeit der Nickel-Kochgeschirre durch organische Säuren ist unbedenklich. Nickelplattirte Geschirre verloren z. B. beim Stehen mit 2proc. Essigsäure in 24 Stunden auf 290 qc Angriffsfläche 24 bis 29 mg, bei 3stündigem Kochen damit 12 bis 14 mg. Der Angriff von Weinsäure, Citronensäure und Milchsäure ist fast ebenso. Die Verwendung der Nickelgeschirre im häuslichen Gebrauch ist völlig gefahrlos, zum Aufbewahren von Speisen sollten sie jedoch nicht verwendet werden (J. 1889, 269).

Wolfram und Chrom.

Durch Reduction der betreffenden Oxyde mit Kohle im elektrischen Schmelzofen erhaltenes Chrom enthält 8 bis 12 Proc. Kohlenstoff, während das Wolfram sogar bis 19 Proc. Kohlenstoff enthält (J. 1893, 287). Aus einem Gemisch von Chromoxyd mit Schwefelantimon soll ebenfalls durch Elektrolyse Chrom erhalten werden (J. 1897). Leichter werden die Eisenlegirungen durch Schmelzen der Erze mit Kohle oder Ferrosilicium (vgl. S. 226) erhalten. Aus Eisenwolframlegirungen wurden die krystallisirten Verbindungen $FeWo_2 + Fe_2Wo_3C_3 + Fe_4W$ erhalten (J. 1893, 289). Reines Chrom und Wolfram erhält man mittels Aluminium (s. d.). Legirungen von Chrom und Wolfram mit Aluminium empfiehlt Moissan (J. 1895) zur Herstellung anderer Legirungen, wobei Aluminium wieder ausgeschieden wird.

Chrom mit verschiedenen Metallen legirt vermehrt erheblich deren Härte und Zähigkeit. Chrom macht auch die Metalle widerstandsfähiger gegen Säuren, Alkalien und andere chemischen Stoffe bei der Herstellung von chemischen Apparaten und ebenso von Küchengeräthen (J. 1896, 238).

Kupfer.

Kupfer war schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurde von den Griechen und Römern zum grössten Theil von der Insel Cypern bezogen, daher der Name Cuprum, Kupfer.

Kupfererze. Das gediegene Kupfer kommt in grossen Mengen am Obersee in Nordamerika[2]), ferner in Chile, Bolivien und Peru vor. Kupfersand und Kupferbarilla aus Chile bestehen aus etwa 60 bis 80 Proc. Kupfer und 20 bis 40 Proc. Quarz. Rothkupfererz Cu_2O, Kupferlasur oder Azurit $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$ und Malachit $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ sind für Deutschland weniger wichtig als die Sulfide: Kupferglanz, Cu_2S, Buntkupfererz, $3Cu_2S . Fe_2S_3$ und der Kupferkies, $CuFeS_2$. Kupferschiefer ist ein im Zechstein vorkommender bituminöser Mergelschiefer (Mansfeld) mit eingesprengtem Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz.

1) 10 Pfg. = 4,44 g der Legirung von 1 Th. Nickel und 3 Th. Kupfer. Neben dem Werthe des Nickels sind die grosse Härte seiner Legirungen und die mit der Verarbeitung derselben verbundenen Schwierigkeiten namentlich der jetzt allgemein für Münzzwecke verwendeten Legirung aus 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Kupfer Hauptvortheile der Nickelmünzen. Sie bilden die beste Garantie gegen Nachahmungen.

2) 1857 wurde auf dem Gange Minnesota ein Stück Kupfer von 450 t gefunden, welches 13,75 m lang, 6,7 m breit und 2,7 m dick war.

Enargit, Cu_3AsS_4, findet sich in Ungarn u. s. w. Fahlerze, Verbindungen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber u. dgl. mit Schwefelarsen und Schwefelantimon enthalten 14 bis 41,50 Proc. Kupfer. Atakamit oder das Salzkupfererz, $3Cu(OH)_2 . CuCl_2$, mit 56 Proc. Kupfer, findet sich besonders in Chile und anderen Gegenden der Westküste von Südamerika, ferner in Südaustralien und wird in den Kupferwerken von Swansea verhüttet. Namhafte Mengen von Kupfer werden auch seit 1869 aus den Abbränden von der Röstung des Schwefelkies durch Behandeln derselben auf nassem Wege gewonnen.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen erfolgt entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

Zur Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege in Schachtöfen werden die kiesigen Kupfererze geröstet, wobei ein Theil des Schwefels, Arsens und Antimons verflüchtigt wird, ein Theil der in den Erzen enthaltenen Metalle in schwefelsaure (Vitriole), arsensaure und antimonsaure Verbindungen übergeht, während ein Theil des Erzes sich dem Rösten entzieht. Bei dem reducirenden Schmelzen (Rohschmelzen, Erzschmelzen) des Röstgutes unter Zusatz von schlackebildenden Stoffen wird das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer reducirt, während die Vitriole sich wieder in Schwefelmetalle verwandeln, welche mit dem Kupfer und den unzersetzt gebliebenen Schwefelmetallen den kupferreicheren Rohstein (Kupferstein) bilden, und aus den vorhandenen antimon- und arsensauren Metalloxyden sich durch Reduction Antimon- und Arsenmetall (Speise) erzeugt. Eisenoxydul u. dgl. verbinden sich mit den Zuschlägen zu Schlacke. Durch Wiederholung des Röst- und reducirenden Schmelzprocesses (Concentrationsschmelzen) erhält man zuletzt neben einer geringen Menge Stein (Dünnstein oder Lech) metallisches Kupfer (Rohkupfer, Schwarzkupfer), mit fremden Metallen verunreinigt, von welchen es durch ein oxydirendes Schmelzen (Rohgarmachen) befreit wird, indem die fremden Metalle als Oxyde theils verflüchtigt werden, theils in die Schlacke (Garschlacke) gehen. Das Garkupfer (Rosettenkupfer, Scheibenkupfer) enthält, weil bei dem Rohgarmachen der Röstprocess gewöhnlich zu weit getrieben wird, Kupferoxydul, wodurch seine Dehnbarkeit vermindert wird. Durch ein schnelles reducirendes Schmelzen, durch Umschmelzen zwischen Kohle auf einem Herde wird das Kupferoxydul reducirt und es bildet sich geschmeidiges (hammergares) Kupfer. Durch das Raffiniren des Kupfers in Flammöfen wird das Roh- und Hammergarmachen zu einem Process vereinigt.

Das Rohschmelzen der gerösteten Erze zu Rohstein (Kupferstein) geschieht in Schachtöfen. Da das geröstete Kupfererz stets Eisenoxyd enthält, so würde durch eine einfach reducirende Schmelzung leicht Eisen reducirt werden. Um dies zu vermeiden, setzt man schlackebildende Stoffe hinzu (Quarz oder kieselsäurereiche Zuschläge), so dass das in dem Ofen zu Oxydul reducirte Eisenoxyd mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke zusammentritt. Während der Verschlackung scheiden sich Schwefelmetalle ab und sammeln sich im unteren Theile des Ofens als Kupferstein (Rohstein), ein Gemenge von Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von etwa 32 Proc. Die zugleich gebildete Schlacke führt den Namen Rohschlacke (Schwielschlacke).

Kupferschmelzöfen in Nordamerika sind meist reckteckig (Raschetteofen) mit senkrechten Wänden aufgebaut und werden von einer Rüstung von starken Bahnschienen, welche in geeigneter Weise gegenseitig verankert werden (Fig. 200 u. 201 S. 236). Die sehr reichliche Windzuführung erfolgt bei einem Ueberdruck von 0,7 k/qc mittels Sturtevant'scher Gebläse. Die Anzahl der Formen ist 15, von denen je 2 auf den Schmalseiten, je 5 bis 6 auf den Langseiten in Nischen der Schachtwände liegen, welche gegen das Innere zu mit schwachem, aber feuerfesterem Mauerwerk abgeschlossen sind. Dadurch wird das Innere leicht zugänglich und ausbesserbar. Die geschmolzenen Massen fliessen in den Vorherd, welcher durch einen Bogen aus feuerfesten Steinen in zwei Abtheilungen getheilt ist. Der Stein geht unter dem Bogen durch und wird seitlich aus dem Vorherd abgelassen, während die in der grösseren Abtheilung desselben angesammelte Schlacke durch eine Rinne abfliesst. Beide Herdhälften sind mit Holzkohle bedeckt. Bei grosser Aufmerksamkeit und dem erforderlichen schnellen Schmelzen fliessen Schlacke und Stein aus beiden Rinnen ununterbrochen ab. Ein Ofen setzt täglich 100 t

mit 15 bis 16 Proc. Gaskoks durch. Die Schlacke mit etwa 40 Proc. Kieselsäure enthält 0,5 bis 0,2 Proc. Kupfer. — Neuerdings werden die Raschetteöfen vielfach mit Wassermantel versehen (vgl. J. 1894, 267).

Das Rösten des Kupfersteins erfolgt zu dessen Oxydation unter Beseitigung des Schwefels. Der erfolgte Spurrost wird in einem Schachtofen mit einem Zuschlag von

Fig. 200.

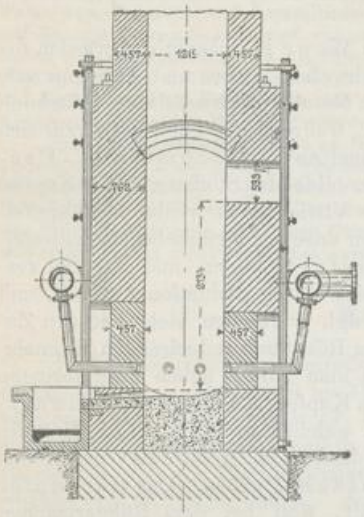
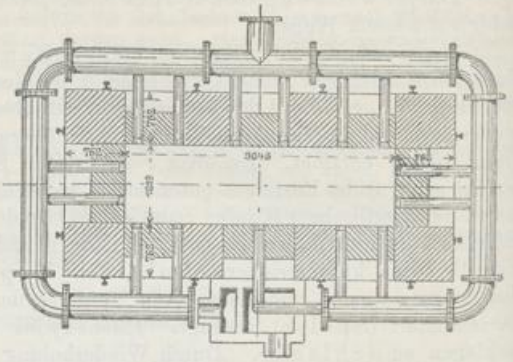


Fig. 201.



Schlacke verschmolzen, welcher Process das Spuren oder die Concentrationsarbeit genannt wird. Der fallende Stein heisst der Spurstein oder der Concentrationsstein, der etwa 50 Proc. Kupfer enthält, vollständig abgeröstet und zu Schwarzkupfer verschmolzen wird.

Bei reinen Kupfererzen verschmilzt man den vollständig abgerösteten Kupferstein zu Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer) durch die Schwarzkupferarbeit (Schwarzmachen, Rohkupferschmelzen). Dies geschieht in Schachtöfen von geringerer Höhe (Krummöfen) als die beim Schmelzen der gerösteten Kupfererze angewendeten. Der Schwefelgehalt des Steines ist durch das Rösten so weit verringert worden, dass er das nun reducirte Kupfer nicht mehr aufzunehmen vermag. Es scheidet sich deshalb neben einer geringen Menge Stein (Dünnstein, Oberlech, Armstein) als Schwarzkupfer ab, welches 93 bis 95 Kupfer enthält.

Das Schwarzkupfer wird nun durch ein kräftiges oxydirendes Schmelzen von den Verunreinigungen (Schwefel und beigemengte fremde Metalle) befreit, wobei sich die Verunreinigungen früher verschlacken als das Kupfer. Zum Garmachen auf dem Garherde schmilzt man das Schwarzkupfer unter Zusatz von Holzkohlen unter Mitwirkung des Gebläses nieder. Schwefel, Arsen und Antimon verflüchtigen sich, die nicht flüchtigen Oxyde scheiden sich auf der Oberfläche des Kupfers als Garschlacke ab, welche von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Nach dem Garwerden des Kupfers wird so weit abgekühlt, dass das Kupfer, ohne eine Explosion befürchten zu müssen, mit Wasser oberflächlich zur Abkühlung gebracht werden kann. Es bildet sich eine dünne Scheibe (Rosette), welche abgehoben und alsbald in kaltem Wasser abgelöscht wird, um die Oxydation des Kupfers zu verhüten. So fährt man fort Wasser aufzusprengen und Scheiben abzuheben, bis der Herd fast entleert ist: Scheibenreissen, Spleissen, Rosettiren. Das so erhaltene Kupfer ist das Rosettenkupfer, Garkupfer, Scheibenkupfer. Für grössere Verhältnisse verwendet man besser den Gebläseflammofen oder Spleissofen.

Sehr beachtenswerth ist die Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer[1]). Der Kupferschiefer hat folgende Zusammensetzung:

1) Die Anfänge des Mansfelder Bergbaues sind bis zum Jahre 1199 zurückzuverfolgen, in welchem Jahre bei dem jetzigen Hettstedt der erste Kupferschiefer gewonnen worden sein soll. Jedenfalls haben die Grafen von Mansfeld bereits im Jahre 1215 Bergbau getrieben und stand derselbe im 15. Jahrhundert in grosser Blüthe (J. 1889, 287; 1893, 309; 1894, 267; 1895, 210; 1898, 194).

SiO_2	= 29,0	bis	38,0	Proc.
Al_2O_3	= 11,0	„	16,0	„
CaO	= 11,0	„	14,0	„
MgO	= 2,25	„	3,5	„
CO_2	= 7,0	„	13,5	„
Fe	= 0,85	„	3,31	„
Cu	= 2,01	„	2,93	„
Ag	= 0,010	„	0,021	„
S	= 2,15	„	4,97	„
Bitumen und Glühverlust	= 10,0	„	17,0	„

Zn, Pb, Mn, Ni, Co wurden quantitativ nicht bestimmt.

Die gewonnenen Minern werden in langen schmalen Haufen gebrannt, wobei das Bitumen die Verbrennung nach dem Anzünden unterhält. Hierbei wird ausser dem Bitumen der grösste Theil der Kohlensäure und ein Theil Schwefel entfernt. Analysen der gebrannten Schiefer ergaben:

SiO_2	= 49,0	bis	53,00	Proc.
Al_2O_3	= 15,30	„	18,00	„
CaO	= 10,00	„	18,00	„
Fe_2O_3	=	etwa	8,00	„
MgO	= 3,30	bis	4,65	„

Schwefelmetalle nicht bestimmt.

Die gebrannten Schiefer werden ohne Zuschlag in Schachtöfen geschmolzen und hierbei einestheils Rohschlacke und andererseits Kupferstein, ein Gemenge geschwefelter Metalle erzeugt. Eine Analyse der Rohschlacke ergab:

SiO_2	= 47,630	PbO	= 0,232
Al_2O_3	= 14,825	FeO	= 4,725
CaO	= 18,380	ZnO	= 1,165
MgO	= 6,732	MnO	= 0,697
Cu_2O	= 0,289	NiO, CoO	= 0,063

Dieselbe wird, theils direct auf die Halde gestürzt, theils langsam abgekühlt („getempert"), als dem Basalt an Härte nahestehendes Pflaster- und Wegebaumaterial verwandt. — Die Metalle finden sich zum weitaus grössten Theile im Kupferstein im geschwefelten Zustande. Die Analyse eines solchen ergab:

Cu	= 41,360 Proc.	Zn	= 3,711 Proc.
Ag	= 0,226 „	Ni	= 0,300 „
Pb	= 0,537 „	Co	= 0,292 „
Fe	= 24,325 „	As	= 0,080 „
Mn	= 0,850 „	S	= 25,815 „

Man erzielt ungefähr 7,5 Proc. der verschmolzenen Minern an Kupferstein und demnach für 1 t Schiefer durchschnittlich 30,2 k Kupfer und 0,176 k Silber (= 0,586 Proc. des Kupfers). Der Kupferstein wird nun in Kilns (Schachtöfen von etwa 3 m Höhe) durch Rösten entschwefelt und die Röstgase, welche etwa 4 bis 5 Proc. SO_2 enthalten, auf Schwefelsäure in bekannter Weise verarbeitet. Der erhaltende „Rost" enthält noch immer Kupfer und Silber an Schwefel gebunden und wird nun behufs Verschlackung bez. Verflüchtigung der Nebenbestandtheile unter Zuschlag von Quarzsand niedergeschmolzen („gespurt"). Hierbei scheidet sich ein Kupfer von 94 Proc. Cu und etwa 0,9 Ag als Bodenkupfer ab, während die Hauptmasse des Kupfers und Silbers als Schwefelverbindungen nebst kleinen Mengen der verunreinigenden Metalle in den Spurstein übergeht. Die zu entfernenden, durch die vorherige Röstung oxydirten Metalle gehen als Silicate in die Spurschlacke, welche etwa 3 bis 4 Proc. Cu und 0,005 Proc. Ag enthält und in die Rohschmelzarbeit zurückgeht. Der etwa 73 bis 76 Proc. Cu und 0,44 Proc. Ag enthaltende Spurstein wird nach dem

Ziervogel'schen Verfahren entsilbert, indem er auf Kugelmühlen feinst gemahlen, einem oxydirenden Röstprocess ausgesetzt wird, wobei sich zunächst Kupfer- und Eisenvitriol bilden, welche dann wieder sich zersetzen, während nun Silbervitriol entsteht. Das Silbervitriol wird mit Wasser ausgelaugt und durch Kupfer zersetzt, das entstandene Silber gepresst, geglüht und in Barren gegossen als „Brandsilber" von 999 bis 999,5 Tausendstel in den Handel gebracht. Die Rückstände von der Entsilberung werden (mit etwa 0,017 Proc. Silber) direct auf Raffinad verarbeitet. Zu dem Zwecke werden sie getrocknet, mit 8 bis 9 Proc. Steinkohle gemengt und in Flammöfen niedergeschmolzen. Hierbei wird das Kupferoxyd reducirt und der Haupttheil der noch vorhandenen fremden Metalloxyde durch die Asche der Steinkohlen und die Kieselsäure des Quarzsandes verschlackt. Die hierbei entstehende Schlacke wird als Raffinirkrätze auf ein geringeres Kupfer verarbeitet. Zugleich wird ein grosser Theil der im Schmelzgut noch vorhandenen SO_2 entfernt. Um dieselbe jedoch völlig zu entfernen, wird das Kupfer gepolt, indem in die geschmolzene Masse eine Stange Holz so gebracht wird, dass dieselbe auf der hinteren Hälfte des Herdes fest aufliegt. Durch die entstehenden Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase wird einestheils die SO_2 entfernt, anderntheils kleine Mengen von Cu_2O reducirt. Schliesslich wird nach Erhöhung der Temperatur ausgeschöpft. Das erhaltene Kupfer, als Mansfelder Raffinad A bezeichnet, (MRA) enthält:

				Das aus der Raffinirkrätze erhaltene Kupfer (MRB)	
Cu =	99,587	99,751	99,764	99,213	99,310
Ag =	0,025	0,025	0,027	0,015	0,011
Ni =	0,240	0,107	0,109	0,427	0,396
Pb =	0,049	0,034	0,029	0,163	0,145
Fe =	0,016	0,013	0,014	?	?
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Ein Theil des Kupfers wird elektrolytisch raffinirt.

Die Gesammteinnahme betrug 1897 zusammen 48 906 089 Mk., der Gesammtbetrieb erforderte 46 199 333 Mk. Gefördert wurden 632 168 t Erze. Zur Abröstung des Kupferrohsteines und Gewinnung der schwefligen Säure waren 128 Kilns mit 9 Bleikammersystemen von rund 38 000 cbm Fassungsraum im Betriebe.

Aus den Minern wurden in der Hauptsache hergestellt: 18 248 t Kupfer, 95 573 k Silber und 17 150 t Schwefelsäure von 50 bis 60° B. Der durchschnittliche Erlös war:

	1897	1896	
für Raffinadkupfer	103,61 Mk.	(100,53 Mk.)	für 100 k
„ elektrolytisches Kupfer .	102,60 „	(98,59 „)	„ 100 k
„ Silber	80,85 „	(90,41 „)	„ k
„ Schwefelsäure	21,00 „	(21,50 „)	„ t

Auf der Hütte in Oker werden die Kupfererze des Rammelsbergs geröstet, die Schwefligsäure wird in Bleikammern geleitet. Man schmilzt des hohen Zinkgehaltes wegen mit sehr basischen Schlacken; es enthalten nämlich die Schlacken

	aus melirtem Erz	aus Kupfererz
SiO_2	24 Proc.	22 Proc.
(Fe + Mn) O . .	41 „	55 „
ZnO	12 „	8 „
Al_2O_3	6 „	6 „
(Ba + Ca) O . .	8 „	4 „

ferner etwa 1 Proc. Cu, 0,5 Proc. Pb und 0,001 Proc. Ag.

Den gerösteten Erzen wird etwa 15 Proc. Kupferkniest (mit Metallsulfiden durchsetzter Thonschiefer) und 60 bis 70 Proc. Schlacken des eigenen Betriebes, welche zum Theil bei der Concentration der Kupfersteine, zum Theil beim Kupfererzschmelzen gefallen sind und nur ausnahmsweise Schweissofenschlacken zugesetzt; der hohe Zinkgehalt erfordert auch viel Koks, etwa 15 bis 17 Proc. der Beschickung. In dieser Weise werden zu Oker jährlich etwa 24 000 t Erz, einschliesslich Kniest, verschmolzen. — Die als Sumpföfen zugestellten runden Hoch-

öfen haben in Höhe ihrer 5 Formen 1,25 m, in der Gicht des conischen Ofenschachtes 1,75 m Durchmesser, bei 6 m Höhe und bei 35 bis 40 mm Quecksilberhöhe-Windpressung; sie arbeiten mit dunkler Gicht. Das Zink geht grösstentheils in die Schlacke, zum Theil aber auch in den erzeugten Stein, zum Theil als Ofengalmei in den Ofenschacht; dieser wird hierdurch allmählich so verengt, dass man zur Reinigung den Ofen nach 6 bis 8 Monaten bei Kupfererzen, nach 3 Monaten bei melirten Erzen niederblasen muss. Die selten auftretenden Eisenausscheidungen (Hochofensauen) werden in ihrer Bildung hintangehalten durch vorübergehendes Verschmelzen speisereichen Steines, der die Ofensohle wieder frei macht. Eine Kühlung des Ofengestelles durch Wasser findet nur an den Formen statt. Aufgeführt sind die Oefen aus gewöhnlichen Mauersteinen; den Ofenschacht umschliesst ein auf Säulen ruhender, mit einer einfachen Steinlage von fast unbegrenzter Dauer ausgemauerter Blechmantel. Die Kupfererze liefern einen Rohstein von 30 bis 35 Proc. Kupfer, die davon getrennt gehaltenen melirten Erze Werkblei und einen Bleistein mit 22 bis 25 Proc. Kupfer; letzterer wird nach vorausgegangenem Rösten nochmals im Hochofen concentrirt und dann dem Kupferrohsteine beigegeben. Ausser der Erzschmelze findet die erste Concentration des kupferarmen Bleisteines, die Verarbeitung der vom Saigern herrührenden Schlicker, die Verschmelzung der silberreichen Rückstände mit dem Zinkschaume, sowie die Reduction der Glätte in diesen Hochöfen insoweit statt, als nicht die geringen Mengen dieser Substanzen veranlassen, zwei dazu vorhandene kleinere Oefen derselben Construction von ebenfalls 6 m Höhe, aber nur 1 bez. 1,25 m Durchmesser und 4 Formen vorzuziehen. Die Flammofenarbeiten werden in zwei getrennten Gebäuden ausgeführt; das eine derselben dient zur Concentration der Rohsteine (Spuren), das andere zur Schwarzkupfergewinnung aus dem Spursteine und zum Raffiniren des Schwarzkupfers zu Anoden.

In der Spurhütte schmilzt man in zwei je 8 t fassenden Waleser Oefen unter Zuschlag von 6 bis 7 Proc. Kniest den in der Schwefelsäurefabrik gerösteten Rohstein ein und lässt, ohne zuvor Schlacke zu ziehen, die Schmelze in eine Reihe gusseiserner Töpfe ablaufen, welche mit Ueberlauf versehen und treppenförmig zu einander gestellt sind. Hierbei trennt sich die Schlacke vom Steine in der Weise, dass die dem Abstiche zunächst stehenden Töpfe Stein, die entfernter und tiefer stehenden Schlacke bekommen. Dieser Spurstein, der zwischen Blau- und Weissmetall steht und 60 Proc. Kupfer enthält, wird auf Holzbetten so weit geröstet, dass die nächste Schmelzung ohne erneute Steinbildung Schwarzkupfer liefert; diese Schmelzung findet in den jenen Spuröfen ähnlichen Oefen ohne weiteren Flussmittelzuschlag statt, da die regelmässig erneute Sandausfütterung der Ofenwandungen die zur Schlackenbildung nöthige Kieselsäure liefert.

Das Schwarzkupfer wird in Oefen von etwa 7 t Fassungsraum zu Anodenkupfer von 98,5 Proc. Cu und 0,12 Proc. Ag raffinirt und beim nachfolgenden elektrolytischen Processe von dem verunreinigenden Antimon, Arsen und Wismuth befreit. Durch die Elektrolyse (S. 249) erhält man neben den Edelmetallen ein reines Handelskupfer (Kathodenkupfer):

	Anodenkupfer	Kathodenkupfer	
Cu	98,589	99,9937	99,9946
Ag + Au . .	0,111	0,0050	0,0040
Pb	0,039	—	—
Bi	0,096	—	—
As	0,454	—	—
Sb	0,350	0,0008	0,0011
Fe	0,030	Sp.	Sp.
Ni	0,041	—	—
O	—	0,0024	0,0028
Unlöslich . .	0,003	—	—

Die bei der Erzverschmelzung sowie der Verarbeitung gewisser blei- und kupferhaltiger Zwischenproducte erhaltene speisige und antimonhaltige Kupferlegirung wird durch oxydirendes Schmelzen in einem Gebläseflammofen in unreines Rohkupfer übergeführt, welches man durch Abstich in ein Wasserbecken zu Granalien zertheilt, aus denen man mit Schwefelsäure Kupfervitriol darstellt. Das Granalienkupfer besteht aus Cu 92,636 Proc., Ag + Au 0,405 Proc., Pb 0,337 Proc., Bi 0,464 Proc., As 2,152 Proc., Sb 2,950 Proc., Fe 0,157 Proc. und Ni 0,245 Proc. — Bei der Vitriolisirung gebraucht man einen Luftdurchzug gestattende Gefässe und überbraust zeitweise die Granalien mit einem Gemisch von heisser verdünnter Schwefelsäure und von der bei der Vitriolausscheidung hinterbleibenden Mutterlauge. Der hierbei entstehende Rohvitriol enthält die Edelmetalle sowie Blei und Wismuth und auch das meiste Arsen und Antimon in wasserunlöslichen Verbindungen, welche sich deshalb bei der folgenden Auflösung und Vitriolsiedung in Bleipfannen als sogenannter „Silberschlamm" ablagern; diesen befreit man nach

Ablassen der überstehenden Vitriollauge in die Krystallisirgefässe durch Filterpressen von der anhaftenden Flüssigkeit (J. 1895).

Das Schmelzen der Kupfererze in Flammöfen war besonders in England verbreitet; neuerdings verwendet man auch Schachtöfen (J. 1894, 265).

Die hauptsächlichsten Processe des englischen Kupfergewinnungsverfahrens bestehen im: 1) Rösten des kiesigen Kupfererzes *(calcination)*; 2) Verschmelzen der gerösteten Erze zu Rohstein *(melting for coarse metal)*; 3) Rösten des Rohsteines *(calcination of coarse metal)*; 4) Darstellen des weissen Concentrationssteines *(white metal)* durch Verschmelzen des gerösteten Rohsteines mit reichen Erzen; 5) Darstellen eines blauen Concentrationssteines *(blue metal)* durch Verschmelzen des gerösteten Rohsteines mit gerösteten Erzen von mittlerem Kupfergehalt; 6) Darstellen eines rothen und weissen Steines durch Verschmelzen der bei den vorhergehenden Operationen gewonnenen Schlacken; 7) Röstschmelzen des blauen Steines Nr. 5 und Darstellung des weissen Extrasteines; 8) Röstschmelzen des weissen Extrasteines und Darstellen des Concentrationssteines; 9) Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steines und der kupferhaltigen Böden zum Zweck der Darstellung von Schwarzkupfer *(blistered copper*, Blasenkupfer); 10) Raffiniren des Schwarzkupfers.

Das Kupfersteinschmelzen im Flammofen bezweckt das Kupfer von der Gangart und einem Theil der in dem gerösteten Erze enthaltenen fremden Metalloxyde durch ein reducirendes und auflösendes Schmelzen abzuscheiden. Es verwandeln sich zunächst Eisenoxyd und Schwefeleisen in Schwefligsäure und Eisenoxydul, welches letztere mit der vorhandenen Kieselsäure zu Schlacke zusammentritt. Bei gesteigerter Temperatur wird das Kupferoxyd von dem Schwefeleisen und Schwefelkupfer unter Bildung von Eisenoxyd und metallischem Kupfer zerlegt, welches letztere sich zum Theil in dem entstandenen Kupferstein auflöst, zum Theil auch durch das Eisenoxyd zu Kupferoxydul reducirt wird, das bei der höchsten Temperatur des Ofens sich verschlackt. Indem nun durch lebhaftes Rühren der geschmolzenen Masse Stein und Schlacken in innige Berührung kommen, setzt sich das in dem Steine enthaltene Schwefeleisen mit dem Kupferoxydul der Schlacken in Schwefelkupfer und kieselsaures Eisenoxydul um, so dass dem Kupfer fast jeder Weg zur Verschlackung abgeschnitten ist. Das Rösten des Rohsteines geschieht meist in denselben Flammöfen, welche zu dem Rösten des Erzes Anwendung finden.

Zur Darstellung des weissen Concentrationssteines wird der geröstete Rohstein mit reichen Kupfererzen geschmolzen, welche fast kein Schwefeleisen, sondern nur Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Quarz in solchen Verhältnissen enthalten, dass der Schwefelkies durch den Sauerstoff der Oxyde oxydirt wird, wobei alles Kupfer mit dem überschüssigen Kupfer zu Stein zusammentritt, das zu Oxydul oxydirte Eisen aber mit dem Quarz Schlacke bildet. Der sich bildende weisse Concentrationsstein wird auf Roh- oder Schwarzkupfer verschmolzen. Durch dieses Röstschmelzen wird der Schwefel als Schwefligsäure beseitigt und zugleich Arsen, Kobalt, Nickel, Zinn, Eisen u. s. w. entfernt. Während des Einschmelzens zerlegen sich Kupferoxydul und Schwefelkupfer gegenseitig zu Schwefligsäure und metallischem Kupfer ($2Cu_2O + Cu_2S = SO_2 + 6Cu$). Das geschmolzene Rohkupfer wird in Formen abgestochen.

In Russland bewähren sich die mit Masutfeuerung versehenen Oefen zum Schmelzen und Raffiniren des Kupfers (J. 1893, 302; 1894, 213).

In den Vereinigten Staaten wird das gediegene Kupfer vom Obernsee so verarbeitet, dass im Flammofen reines Kupfer und reiche Schlacke erhalten werden. Die beim Einschmelzen des Rohkupfers mit kupferhaltigen Schlacken und Kalkstein gebildete, meist 5 bis 14 Proc. Kupfer enthaltende Schlacke wird 4- bis 6mal ausgezogen und im Flamm- oder Schachtofen weiter entkupfert. Das Kupfer enthält jetzt etwa 0,72 Proc. Sauerstoff. Nun wird unter Luftzutritt durch Gewölbe, Aschenfall und Feuerbrücke und unter Umrühren das Kupfer weiter erhitzt (Verblasen), die entstehenden 12 bis 40 Proc. Kupfer enthaltenden Schlacken von Zeit zu Zeit abgezogen, um sie nebst den Raffinirschlacken zur nächsten Beschickung zu geben, bis das Kupfer übergar ist, d. h. etwa 1 Proc. Sauerstoff enthält. Nun wird durch Entfernung des Sauerstoffes mittels Polen raffinirt, indem man die Oberfläche des Metalls völlig von Schlacke reinigt, mit Kluftholz und Holzkohle bedeckt und den Polstab einsenkt. Alle 10 bis 15 Minuten werden Proben genommen, bis sich keine schwarzen Flecken mehr auf der Bruchfläche zeigen, diese vielmehr sehnig und seidenglänzend ist. (Vgl. J. 1895, 213; 1896, 201.)

Manhès[1]) hat den von Holvay (1879) gemachten Vorschlag, die Kupfererze in der Bessemerbirne zu verarbeiten weiter verfolgt. Der verwendete Schmelzofen besteht im Wesentlichen aus einem wagerechten, mit feuerfesten, sauren oder

1) J. 1879, 176; 1881, 72; 1882, 132 u. 134; 1883, 160; 1885, 107; 1886, 166; 1891, 236; 1898, 186.

basischen Steinen ausgesetzten Blechcylinder *A* (Fig. 202 und 203), welcher auf Rollen um seine Axe gedreht werden kann. Die äusseren Oeffnungen *c* des Windkastens *d* stehen den Windformen *e* gegenüber und können durch Pfropfen verschlossen werden. Bei *F* tritt die aus einem beliebigen Feuerraume kommende Flamme ein, während die Verbrennungsproducte bei *G* entweichen. Ist der Apparat dadurch genügend erhitzt, so bringt man denselben vor jenen Ofen, welcher das geschmolzene Erz enthält, dreht den Cylinder, dessen Bogenstücke *K* auf Rollen *r* liegen, mittels Kurbel *N*, deren Trieb in den am Cylinder befestigten Zahnkranz *n* eingreift, bis der Cylinder *A* die Stellung Fig. 204 einnimmt, und lässt das geschmolzene Metall zu der Mündung *H* einlaufen. Man kann dasselbe auch mittels einer Kelle einschöpfen, oder die Schmelzung überhaupt im Cylinder selbst mittels der seitlich einschlagenden Flamme vornehmen. Nachdem der Apparat die gehörige Füllung empfangen hat, wird derselbe durch Drehung der auf Schienen laufenden Räder *R* mittels Kurbeln *T* an eine geeignete Stelle gefahren, der Windkasten mit gepresster Luft oder Gas gefüllt und der Cylinder *A* in eine geeignete Lage gebracht (vgl. Fig. 205 u. 206). Je nach Art der beabsichtigten Wirkung verbindet man die Windleitung *w* mit dem Behälter *U*, damit die darin enthaltenen pulver-

Fig. 202.

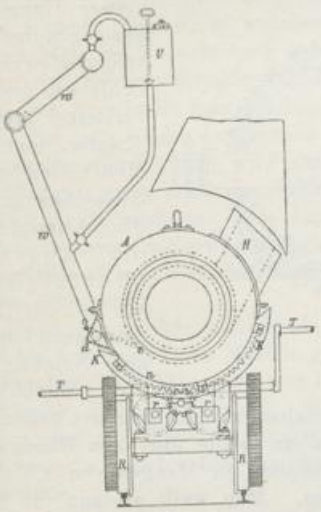


Fig. 203.

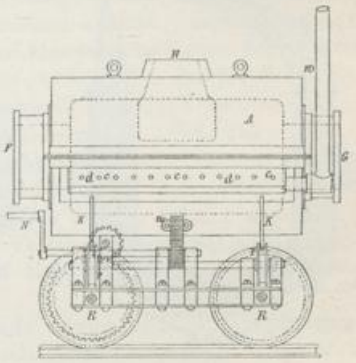
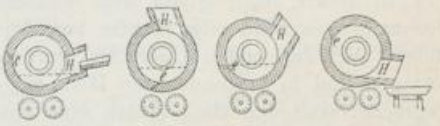


Fig. 204. Fig. 205. Fig. 206. Fig. 207.



förmigen Stoffe (Quarz u. dgl.) in die flüssige Masse eingeblasen werden können. Durch entsprechende Neigung des Schmelzofens kann man dann die Schlacke, schliesslich auch das Metall ausgiessen (vgl. Fig. 207). Zur Verarbeitung von Kupferstein lässt man denselben z. B. aus einem gewöhnlichen festen Schmelzofen in den erhitzten Cylinder *A* fliessen, fährt denselben an die geeignete Stelle und dreht den Cylinder so lange, bis der Windstrom durch eine gehörig starke Schicht der flüssigen Masse dringt. Der Sauerstoff der eingeblasenen Luft verbindet sich mit dem Schwefel, um Schwefligsäure, und mit den anderen Stoffen, um Oxyde zu bilden, welche mit den Gasen nach den Condensationskammern geführt werden, wo sie sich niederschlagen. Die Schwefligsäure kann zu den Bleikammern geleitet und in Schwefelsäure verwandelt werden. Da die leichter oxydirbaren Stoffe entweichen, bleibt schliesslich im Cylinder noch

Unterschwefelkupfer, was sehr deutlich an der Farbe der Flamme zu erkennen ist. Jetzt dreht man den Cylinder so, dass die Windformen mehr und mehr über die Oberfläche der Metalle kommen. Von diesem Augenblicke an findet sich das Kupfer, da der Schwefel beständig verbrannt wird, im Ueberschusse vor und scheidet sich aus der Verbindung aus. Das Kupfer sinkt unter das verbleibende Unterschwefelkupfer, und man lässt nun die Windformen allmählich so ansteigen, dass der Wind nur noch in letzteres bläst; auf diese Weise wird nach und nach alles Unterschwefelkupfer zersetzt. Es bleibt jetzt nur noch Rohkupfer im Cylinder, welcher geleert wird, oder auch noch zum Raffiniren des Kupfers in der üblichen Weise benutzt werden kann. Ist alles Eisen oxydirt, so dreht man den Cylinder in die Stellung Fig. 204 und giesst die Schlacke aus.

Auf der Kupferhütte zu Bogoslowsk im Ural werden die gerösteten Erze auf Rohstein mit durchschnittlich 20 Proc. Kupfer verschmolzen, welchen man im Bessemerapparat *A* (Fig. 208 u. 209) zuerst auf Weissstein mit etwa 64 Proc. Kupfer und diesen dann in einer besonderen Operation auf Schwarzkupfer mit etwa 96 Proc. Kupfer verschmilzt, welches raffinirt wird. Man kann so die armen Schlacken von dem ersten Gang von den gegen das Ende erfolgenden reichen Schlacken trennen, verliert weniger Kupfer, und die Mehrkosten bei der Steinschmelzung im Flammofen sind gering. Auerbach (J. 1892) gibt den aus *a* mit Wind gespeisten Düsen *b* eine Neigung von 45° und wählt die Mengen derart, dass, sobald sich Weissstein oder Schwarzkupfer gebildet haben, die Trennung von Stein oder Kupfer von der Schlacke ein wenig über den Düsen stattfindet. Bei der ersten Operation werden die Rohsteine in Mengen von 1,6 t eingetragen und in 3 Stunden mit Holz eingeschmolzen. Man stellt alsdann die Birne wagrecht, lässt den Stein durch eine mit einem Gemenge von Kohle und Quarz ausgefütterte bewegliche Rinne in den Hals der Birne fliessen und beginnt nach deren Aufrichtung zu blasen, wo sich dann Schwefel und Eisen oxydiren und aus dem Birnenhalse eine gelbe, am Rande etwas violette Flamme aufsteigt, welche hellleuchtende Fünkchen zeigt. Mit der Abnahme des sich oxydirenden Eisens wird sie kleiner und grün. Erscheint sie vollständig grün (nach 25 bis 30 Minuten), so lässt man den Weissstein mit durchschnittlich 64 Proc. Kupfer in Formen fliessen und trennt die Schlacke davon während des Erkaltens mittels Hammerschlägen. — Bei der zweiten Operation wird der Stein im Flammofen wieder flüssig gemacht. Die Temperatur sinkt, der Schwefel trägt nur wenig zur Wärmeerzeugung bei, zeitweilig droht der Stein zu erstarren, wo dann Kohle in die Birne geworfen werden muss. Man hält die Operation nach 1 bis 1,5 Stunden beendigt, wenn beim Einhalten einer Schaufel in die Birne die sich daran setzenden Auswürfe keinen Weissstein mehr enthalten; die anfangs grüne

Fig. 208.

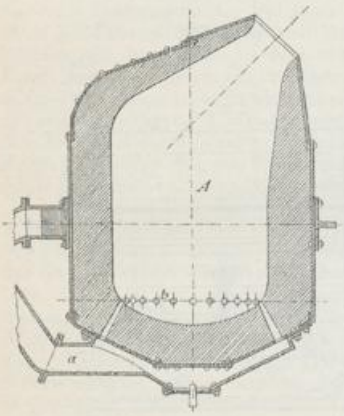
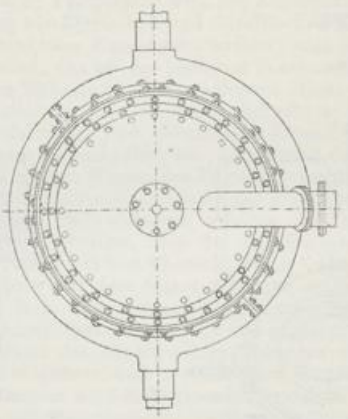


Fig. 209.



Flamme wird gegen das Ende rothgelb. Man giesst alsdann die Schlacke mit 5 bis 6 Proc. Kupfer ab, dann lässt man das Schwarzkupfer ausfliessen, welches der Raffination im Flammofen unterworfen wird.

Nach Parsons (J. 1897) sind die Bessemerbirnen für Kupferstein mit einem Gemenge von 80 Th. Quarz und 20 Th. Thon ausgestampft. Der Kupferstein wird in einem Wassermantel-Cupolofen niedergeschmolzen, in die vorgewärmte Birne abgestochen. 2 t eines 56proc. Steins werden in 80 Minuten auf 99proc. Kupfer verblasen. Wird die Flamme nach 30 bis 40 Minuten hellblau, so wird die Schlacke abgeschäumt, nach weiteren 40 bis 50 Minuten wird das Metall ausgegossen.

Beim Bessemern von Kupferstein werden die Verunreinigungen viel rascher ausgeschieden als im Flammofen. Besonders ein Ueberblasen wirkt wesentlich reinigend (J. 1898, 186).

Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege[1]). Die Cementation besteht in dem Ausfällen des Kupfers aus Kupfervitriollösung durch metallisches Eisen; solche Lösungen kommen als Grubenwässer oder Cementwässer vor. Man hebt die Cementwässer in einen grossen Behälter, um sie durch Absetzen von Eisenocker zu klären, und leitet sie darauf in die Cementgruben, in welche das zur Zersetzung des Kupfervitriols bestimmte alte Eisen gebracht wird. Von Zeit zu Zeit werden die Bodensätze in den Sümpfen aufgeführt, die trübe Flüssigkeit wird mit allem Schlamm in grosse Sümpfe geleitet, in welchen sich der Schlamm absetzt. Dasselbe Verfahren wird auch bei der Verarbeitung armer ockriger und kiesiger Kupfererze, bei verwitterten Kiesen und der kupferhaltigen Kiesabbrände angewendet. Um das Kupfer in Lösung zu bringen, verwendet man bei kupferhaltigen Schwefelkiesen das Verwittern oder auch das Rösten (sowohl das oxydirende als auch das chlorirende J. 1894, 259; 1897, 271) an. Ausser der Röstung wird zum Zweck des schnelleren Aufschliessens der Kupferverbindungen auch noch das Sulfatisiren der auszulaugenden Erze oder Producte mit Röstgasen vorgenommen. Das Ausfällen des Kupfers aus der Lösung geschieht meist durch Eisen oder (in Norwegen nach Sinding's Verfahren) durch Schwefelwasserstoff; das gefällte Schwefelkupfer wird entweder auf Kupfervitriol oder auf metallisches Kupfer verarbeitet.

Kupfer und Silber enthaltende Kiesabbrände werden (in Duisburg, Königshütte) mit 3 bis 5 Proc. Salz in Muffeln geröstet, dann mit Wasser ausgelaugt und auf Eisen verschmolzen (S. 163). Aus der Lösung wird das Silber mit Jodkalium gefällt, dann das Kupfer durch Abfalleisen. Zur Fällung von Wismuth, Blei und Silber aus den Laugen wird auch Natriumchromat vorgeschlagen (J. 1894, 266). Kestner (J. 1893) leitet über die 400 bis 450° heissen Abbrände Chlorwasserstoff und Luft und laugt das Kupfer aus.

Beim Dötsch-Process werden auf den Riotinto-Werken die Kiese mit Eisenchlorid behandelt: $CuS + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + CuCl_2 + S$ und $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$. Die praktische Brauchbarkeit dieser Reactionen beruht darin, dass das Eisenchlorid in Lösung vorzugsweise die Kupfersulfüre angreift, während der Eisenkies fast ganz unverändert bleibt. Statt des Eisenchlorides verwendet man eine Lösung von Eisenoxydsulfat und Kochsalz, welche sich zu Natriumsulfat und Eisenchlorid umsetzen. Die Eisenchloridlösung wird gleichmässig über die Kopffläche der Haufen vertheilt. Die Lösung durchsickert den Haufen und läuft in einen Behälter, wo sie sich klärt, worauf sie in die Fällbehälter geleitet wird. Vor dem Aufschütten der Haufen wird dem Kiese 0,5 Proc. Kochsalz und eine gleiche Menge Eisenoxydsulfat beigemengt. Die Höhe der Haufen wechselt von 4 zu 5 m. Bei methodischer Auslaugung wird in 4 Monaten dem 2,68 Proc. Kupfer enthaltenden Kiese durchschnittlich die Hälfte, also 1,34 Proc., in 2 Jahren 2,2 Proc. entzogen, während man in derselben Zeit nach dem alten Verfahren des Röstens in freien Haufen und der Auslaugung mit reinem Wasser nur 1,1 Proc. er-

1) Vgl. J. 1884, 182; 1885, 114; 1886, 167; 1887, 381; 1890, 373; 1898, 185.

halten hat. Das Kupferchlorür wird mit Eisen gefällt, die Lauge wird nach dem Durchleiten von Chlor aufs Neue benutzt. Das Chlor wird durch Glühen eines Gemenges von Seesalz und Eisensulfat unter Luftzutritt hergestellt: $2FeSO_4 + 4NaCl + 3O = Fe_2O_3 + 2Na_2SO_4 + 2Cl_2$.

Das durch Schmelzen des Cementkupfers, oft unter Zusatz von Kalk, erhaltene Rohkupfer wird dann in der S. 238 angegebenen Weise raffinirt. Dabei ist zu bemerken, dass man zur Reduction des Kupferoxyduls, sowie auch besonders bei von Wismuth und Blei freiem Kupfer mit Erfolg Phosphor angewendet hat, zweckmässig mit dünnem Kupferbleche umwickelten rothen Phosphor. Nach Stahl (J. 1887, 383) gibt man den Phosphor am besten zu dem jedesmal gegossenen Kupfer in die Form. Im Allgemeinen fallen die beim Raffiniren zur theilweisen Entfernung des Sauerstoffes mit Phosphor, Phosphormangan u. s. w. behandelten Kupfer zäher und fester aus als die zähegepolten. Nach Beendigung des Dichtpolens besitzt das Kupfer einen Sauerstoffgehalt von etwa 0,2 Proc., welcher ein Walzen und Schmieden desselben in der Rothglut, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur gestattet. Sucht man nun zur Beseitigung des Kaltbruches den Sauerstoffgehalt durch fortgesetztes Zähepolen auf etwa 0,07 bis 0,05 Proc. zu vermindern, so löst das Kupfer Polgase oft in solcher Menge, dass dasselbe noch weniger den Anforderungen wegen seiner Porosität genügt als zur Zeit seines höheren Sauerstoffgehaltes. Diese Gasaufnahme bedingt das sog. Steigen oder Laufen des Kupfers. C. Th. Böttcher (J. 1876, 189) hat als Ursache dieser Erscheinung die Aufnahme von Schwefligsäure durch flüssiges Raffinadkupfer bezeichnet, welche bei der Abkühlung des Kupfers wieder frei wird und durch Einwirkung von Schwefelkupfer auf Kupferoxydul entsteht: $2Cu_2O + Cu_2S = 3Cu_2 + SO_2$. Während nach Ledebur (J. 1885, 105) mit der Abnahme von Kupfersulfür und Kupferoxydul im Metallbade auch die Umsetzung dieser Stoffe entsprechend verlangsamt wird, hat Hampe (J. 1885, 105) nachgewiesen, dass Kupfer trotz seines Sauerstoffgehaltes noch Schwefelkupfer neben Schwefligsäure enthalten kann. Drei Mansfelder Kupfer hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kupfer	98,9048	99,5200	99,6125
Silber	0,0287	0,0280	0,0292
Blei	0,0208	0,0232	0,0200
Arsen	0,0223	0,0228	0,0172
Antimon . . .	0,0059	0,0031	0,0023
Nickel	0,2200	0,2142	0,2112
Eisen	0,0029	0,0039	0,0039
Sauerstoff . . .	0,7464	0,1546	0,0752
Schwefel . . .	0,0036	0,0021	0,0024

I. übergares Kupfer, nach 9stündigem Einschmelzen und 4stündigem Oxydiren; II. dicht gepoltes Raffinad, nach $1^1/_2$stündigem Dichtpolen; III. zähe gepoltes Raffinad, nach 1stündigem Zähepolen.

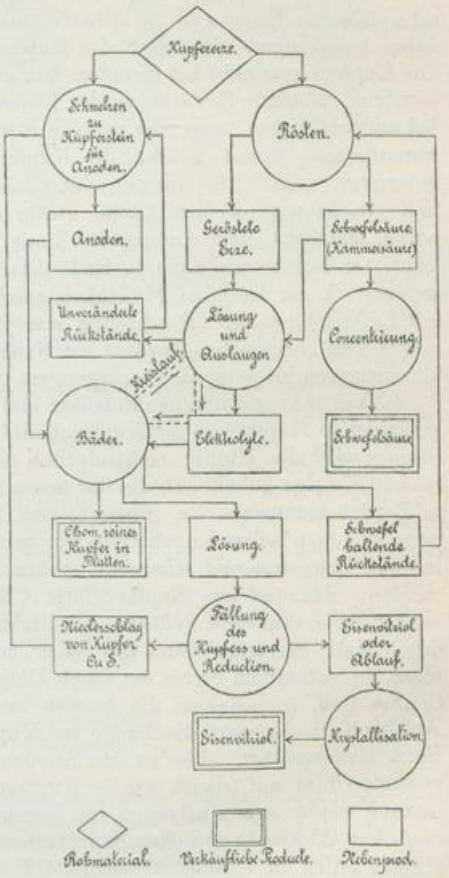
Dass nicht immer Schwefligsäure das Steigen des Kupfers veranlasst, sondern dasselbe auch durch Polgase (Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff) hervorgebracht werden kann, beweist der Umstand, dass gerade die reinsten Kupfer auch bei Anwendung des besten Brennstoffes um so mehr steigen, je länger die Zäheperiode dauerte. — Stahl hat nachgewiesen, dass in hochgepolten und gestiegenen Kupfern keine Spur Schwefel vorhanden war. Ist das Steigen durch Schwefligsäure veranlasst, so ist nach demselben im Kupfer Schwefel noch nachzuweisen. Es ist sehr schwierig, während des Ausschöpfens des Kupfers den Luftzutritt so zu regeln, dass alle brennbaren Gase verbrennen und das Kupfer unverändert bleibt. Bei zu knapper Luftzuführung befindet sich eine reducirende Atmosphäre im Ofen, das Kupfer absorbirt Kohlenoxyd, seine Gahre steigt während des Giessens, es wird porös und muss durch Oxydation oder die unten zu erwähnenden Mittel wieder dicht gemacht werden. Bei zu reichlicher Luftzuführung geht das Kupfer in der Gahre zurück, nimmt zu viel Sauerstoff auf und muss wieder zähe gepolt werden. Verbrennungsgase werden dabei nicht absorbirt, indem deren Verbrennungsproducte (Kohlensäure und Wasserdampf) nicht absorbirt werden. (Vgl. J. 1893, 308.)

Ein Zusatz von Blei soll das Steigen des Kupfers durch Schwefligsäure dadurch verhüten, dass sich dasselbe mit der Säure in Schwefelblei und Bleioxyd umwandelt, ferner das Kupfer durch Reinigen von Antimon und Arsen zum Walzen und Hämmern geeigneter machen. Nach Stahl wirkt dasselbe dadurch, dass es poröses Kupfer dicht macht, indem sich dasselbe in Kupfer auflöst, theilweise verdampft und wie Kohlensäure und Wasserdampf die absorbirten Gase austreibt. Bei Zusatz von zu viel Blei beim Raffiniren wird das Kupfer beim Walzen schiefrig. — Arsen verhindert unter Umständen die Aufnahme von Polgasen und erhält somit das Kupfer dicht. Solches Arsen haltiges, selbst bei lang andauernder Zähepolperiode erhaltenes Kupfer besitzt neben einem geringen Sauerstoffgehalte wegen seiner Dichtigkeit die Fähigkeit,

sich mechanisch besser verarbeiten zu lassen, als das undichtere oder an Sauerstoff reichere Feinraffinad, selbst noch bei einem Arsengehalte von 1 Proc. — Antimon scheint sich ähnlich wie Arsen zu verhalten. — Magnesium ist ebenfalls versucht.

Gewinnung und Reinigung von Kupfer durch Elektricität. Die von Marchese für eine Gesellschaft in Genua gebaute Anlage besteht aus 20 Siemens'schen Maschinen für Elektrolyse, welche mit einer Spannung von 15 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je 12 Bäder bedienen. Ein Theil der zu verarbeitenden Kupfererze wird je nach deren Beschaffenheit in bestimmter Art zu einem Rohstein verschmolzen, welcher als Anode (vgl. S. 249) für den Process dient und aus etwa 30 Proc. Kupfer, 30 Proc. Schwefel und 40 Proc. Eisen zusammengesetzt ist. Ein anderer Theil der Erze wird geröstet, um dann eine Lösung herzustellen, welche so viel Kupfervitriol enthält, als nöthig ist, um das Eisensulfat der Anoden für die elektrolytische Zersetzung derselben Kupfervitriollösung nutzbar zu machen. Der Theil des Minerals, welcher zu Anoden bestimmt ist, wird zu Rohstein verschmolzen. Man giesst den Rohstein in dünne Platten und setzt zugleich einen Kupferstreifen ein, um die Verbindung mit dem Stromkreise herzustellen. Die Kathoden (vgl. S. 249) werden aus dünnen Kupferblechen gebildet. Ein Theil der Erze wird geröstet, um die zur Elektrolyse nöthigen Sulfate herzustellen. Die gerösteten Erze werden ausgelaugt unter Zusatz von Schwefelsäure, um das als Kupferoxyd vorhandene Metall aufzulösen, die erhaltene Lösung wird nach den Behältern gebracht, in denen sich das Kupfer auf den Kathoden niederschlägt; zugleich werden die die Anoden bildenden Schwefelmetalle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, welche den Niederschlag des Eisens aus dem Eisenvitriole und die Entwicklung von Wasserstoff verhindern sollen. Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe durch die Sammelröhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmässiger und unausgesetzter Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern unterhalten. Die erforderliche Spannung beträgt dann etwa 1 Volt. Durch eine zweckmässige Zusammenstellung der Bäder, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf beträgt die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer angeblich 20 k für 1 Pf. Die Tabelle (Fig. 210) veranschaulicht die Aufeinanderfolge des Verfahrens. Der Betrieb wurde nach einiger Zeit wieder eingestellt, soll aber nach Ueberwindung der technischen Schwierigkeiten jetzt wieder mit Erfolg

Fig. 210.



aufgenommen sein. Eine ähnliche Anlage nach demselben Verfahren ist in Stollberg bei Aachen erbaut (J. 1885, 121), ist aber wieder aufgegeben (J. 1894, 365).

Von Siemens & Halske wurde auf ihrem Werke zu Martinikenfelde-Berlin eine grössere Kupfergewinnungsanstalt vom Juni 1890 ab einige Zeit im Betrieb gehalten. Die der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit bestand aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leistungsfähigkeit. Dieselbe wurde ununterbrochen dem Kathodenraum zugeführt, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an der Kathode absetzte, und floss dann zum Anodenraum, um am Boden desselben wieder abgezogen zu werden. Während dieses Niederganges wurde das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herstammender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt. Die abfliessende, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Lösung hat die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer sowie auch metallisches Kupfer in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während der dabei freiwerdende Sauerstoff das Kupfer oxydirt. Diese Oxydirung bez. Auflösung des Kupfers geschieht bei manchen fein gepulverten, geschwefelten Kupfererzen bei Anwendung mässiger Erwärmung der Lösung schon in ungeröstetem Zustand vollständig, bei anderen Erzen muss eine mässige Röstung des Erzpulvers der Lösung des Kupfers voraufgehen, durch welche die Kupferverbindung wesentlich in Halbschwefel umgewandelt wird. Die aus den elektrischen Zellen austretende, theilweise entkupferte und gleichzeitig oxydirte Lauge wurde ununterbrochen mit dem erforderlichen Erzpulver gemischt, dem Anfang der Rinne zugeführt und verliess dieselbe mit dem entkupferten Pulver am anderen Ende derselben. Die Trennung des ausgelaugten Erzpulvers von der lösenden Flüssigkeit geschah durch Absetzen oder einen Filtrirapparat mit Luftverdünnung. Die Lösung war jetzt wieder kupferreich und desoxydirt und wurde dem elektrischen Apparat von Neuem zugeführt. Auch dieses Verfahren hat den Erwartungen bis jetzt nicht entsprochen [1]).

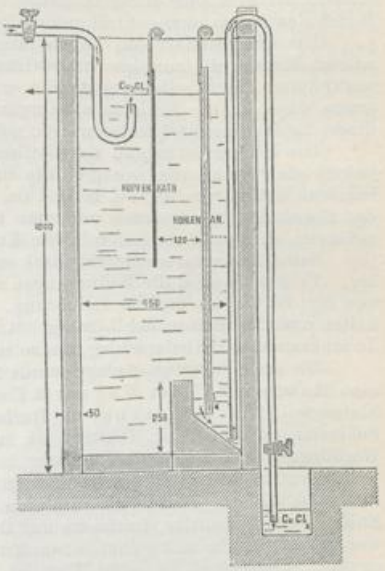
Nach den verschiedenen Patenten und sonstigen Angaben Höpfner's [2]) werden die gemahlenen Kupfererze mit Kupferchloridlösung behandelt, aus der erhaltenen Chlorürlösung wird das Kupfer elektrolytisch gefällt. Das Verfahren hat bisher keine praktischen Erfolge gehabt; ob die der neuen Anlage in Papenburg, welche noch Ende 1898 in Betrieb kommen sollte, günstiger sind, bleibt abzuwarten. Hier werden die Erze in einer Krupp'schen Kugelmühle fein gemahlen, danach mit heisser Kupferchloridlauge in einer Laugetrommel behandelt, wodurch Kupfer und Silber, Blei und Nickel gelöst werden, während aus Kupferchlorid Chlorür entsteht. Die Lösung wird abfiltrirt, zunächst von den etwa gelösten schädlichen Stoffen Arsen, Antimon, Wismuth und Eisen durch Kalk gereinigt, dann von Silber befreit. Die derart gereinigte Lösung durchfliesst in getheiltem Strom ein durch Diaphragmen in Anoden und Kathodenzellen getheiltes Bad, in welchem die Anoden aus Kohle, die Kathoden aus Kupfer bestehen. An den Kathoden wird die Lauge von Kupfer befreit, welches sich in feinkrystallinischer Form niederschlägt. Der zu den Anoden geführte Laugenstrom nimmt das in Freiheit gesetzte Chlor auf, damit wieder Kupferchlorid bildend, welches nach vorheriger Erhitzung wieder zum Auslaugen von Erzen verwendet wird. Der Process ist ein Kreislauf ohne Abwässer und ohne Säureverbrauch. Aus rohen Riotintokiesen mit 3,37 Proc. Kupfer sollen in 4 Stunden schon 91 Proc. des enthaltenen Kupfers gelaugt werden,

1) Vgl. J. 1888, 318; 1889, 290; 1890, 375; 1891, 242; 1898, 270.
2) J. 1890, 357; 1892, 223; 1893, 303; 1894, 266, 364 u. 372; 1898, 269.

während nur etwa 3 Proc. des im Erz enthaltenen Eisens gelöst waren. Bei längerer Laugezeit wurden 98,5 Proc. des enthaltenen Kupfers gelöst, wobei nur etwa 4 Proc. des enthaltenen Eisens gelöst waren. Das nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers in der Kathodenlauge etwa noch vorhandene Blei und Nickel wird dann ebenfalls abgeschieden, ersteres schwammig, letzteres kupferfrei und in festen Platten.

Nach Coehn (J. 1895) gelingt die Gewinnung von Kupfer ohne Diaphragma mit Hilfe des Apparates Fig. 211. Die Lösung von Kupferchlorür in chlornatriumhaltiger Salzsäure fliesst oben ununterbrochen zu, die Kupferchloridlösung vom tiefsten Punkte ab, um wieder zur Laugung von Kupfererzen verwendet zu werden. Von der technischen Brauchbarkeit dieses Apparates verlautet nichts.

Fig. 211.



Für die Raffinirung des Kupfers[1]) nach Siemens ist eine Entfernung der Elektroden von 5 cm, eine Stromdichte von 20 bis 30 Ampère auf 1 qm Kathodenfläche und als Bad eine Lösung von 150 g schwefelsaurem Kupfer und 50 g Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser zu empfehlen. Die Spannung am Bade beträgt dann nur 0,1 bis 0,2 Volt. Wesentlich ist, dass das Bad stets sauer und in fortwährender Bewegung gehalten wird.

Der Einfluss der Bewegung auf die Spannung steigt mit zunehmender Verunreinigung des Rohkupfers bedeutend, wie nachfolgende Versuchsreihe zeigt, mit Kathoden aus elektrolytischem Reinkupfer bei 5 cm Elektrodenentfernung und 20 Ampère auf 1 qm Stromdichte:

1 *l* Lauge enthält	Anode	Spannung in Volt mit Laugenbewegung	Spannung in Volt ohne Laugenbewegung
150 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure	Reinkupfer	0,095	0,095
	Schwarzkupfer	0,120	0,120
	Kupferstein	0,40	0,40
150 g Kupfervitriol	Reinkupfer	0,24	0,243
	Schwarzkupfer	0,275	0,278
	Kupferstein	0,532	0,535
7,96 g Kupfervitriol, 158,2 g Eisenvitriol und 50 g Schwefelsäure	Reinkupfer	0,22	0,75
	Schwarzkupfer	0,25	0,75
	Kupferstein	0,50	1,00
Dieselbe Lösung ohne Schwefelsäure . . .	Reinkupfer	0,30	1,10
	Schwarzkupfer	0,35	1,15
	Kupferstein	0,75	1,30

Die verwendete Schwarzkupferanode enthielt 96,6 Proc. Kupfer, 0,403 Proc. Silber, 0,011 Proc. Gold, 1,23 Proc. Arsen, 1 Proc. Eisen und 0,54 Proc. Schwefel.

Abgesehen von dieser Steigerung der Potentialdifferenz wird durch schlechte Bewegung der Lauge aber auch die physikalische und chemische Beschaffenheit des Niederschlages un-

1) J. 1879, 176; 1882, 139 u. 1154; 1883, 1303; 1884, 139 u. 1321; 1885, 115; 1889, 291; 1890, 375 u. 431; 1891, 241; 1898, 288.

günstig beeinflusst. Je lebhafter die Bewegung ist, desto reiner, fein krystallinischer und geschmeidiger wird das Kupfer, auch in ganz reiner Lauge und bei richtiger Befolgung der sonstigen Normalverhältnisse.

Die Verunreinigungen, welche durch Anoden aus Schwarzkupfer, Blasenkupfer u. a. in die Lösung gebracht werden, sind hauptsächlich Sb, As, Bi, Cd, C, Co, Au, Fe, Pb, Mn, Pt, Ag, Sn, Zn, Sulfide von Fe, Cu, Ag, Al, Ca, Mg, Si. (Schwarzkupfer z. B. enthält 1,23 Proc. As, 1 Proc. Fe, 0,54 Proc. S, 0,4 Proc. Ag, 0,011 Proc. Au.) In einer angesäuerten Lösung von Kupfervitriol lösen sich Cd, Co, Fe, Zn, Al, Mg und Alkalien auf, Sb, As, Bi, Sn, Si theilweise, C, Au, Pt und S, sowie Pb, Ag, CuO_2 und AgS und CuS fallen zu Boden. Die Folge unreiner Anoden ist ihre sehr unregelmässige Auflösung, theilweises Abfallen und Schlammbildung am Boden des Bades, sowie durch nichtleitende Ueberzugsbildung Widerstandsvermehrung.

Die Anwesenheit von Zn, Cd, Mn oder Fe in den Anoden unterstützt, wenn auch in geringem Maasse, die normale Stromwirkung, was jedoch mehr als vollkommen durch die hiermit verknüpften Nachtheile ausgeglichen wird. Enthält die Lösung Oxydsalze von Fe oder Mn, so treten diese an der Kathode als Oxydulsalze auf, so dass ein Theil des Stromes beständig in dieser Reductionsthätigkeit verloren geht.

Die Lösung ist wegen der theilweisen Zersetzung der Anoden stets reiner als diese, wird jedoch stets mehr oder weniger die Sulfate von Fe, Zn, Mn, Cd, Co, Al, Mg, Ca, Ka und Na, basische Sulfate von Sb, Fe, Bi und Sn, sowie Arsenig- und Arsensäure enthalten, von welchen das Eisensulfat am meisten vertreten ist, während As-, Sb- und Bi-Verbindungen am unangenehmsten sind, weil sie sich mit dem Kupferniederschlag legiren.

Selbst das reinste elektrolytisch erhaltene Kupfer enthält geringe Spuren von Fe, Bi und Ag. Folgendes sind die Bedingungen zur Erzielung möglichst reinen Kupfers: 1. Abwesenheit von Ag, Bi, Sb, As und Sn in Lösung. 2. Gemässigte Stromdichte an der Kathode. 3. Klarhalten und Circulation der Lösung. 4. Vermeidung von Bodensatzberührung mit der Kathode. Je langsamer der Niederschlag, um so reiner ist er.

Die erste derartige Anlage wurde 1878 von Siemens & Halske in Oker angelegt, dann eine Anlage mit C_1 bei Kayser & Comp. in Moabit bei Berlin; mit der Maschine C_2 (verkleinerte C_1) bei Schreiber in Burbach bei Siegen; Anlagen mit C_{18} für die Königshütte in Schlesien und das k. k. Hüttenwerk in Wittkowitz (Mähren); ähnliche Anlagen sind in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, in Mansfeld u. s. w. im Betriebe.

Der Anodenschlamm[1]) besteht je nach der Beschaffenheit des silberhaltigen Rohkupfers aus Gold, Silber, Platin, metallischem Kupfer, Kupferoxydul, Halbschwefelkupfer, basischen Sulfaten des Wismuths, Antimons und des Zinns, Bleisulfat, freiem Schwefel und aus mehr oder weniger oxydirtem und gebundenem Antimon und Arsen (arsensaure und antimonsaure Metalloxyde). Der Gehalt an edlen Metallen wechselt in Folge der Verschiedenheit der behandelten Rohkupfersorten bedeutend. In Altenau wird der Anodenschlamm mit Kalk gemischt und in Ziegelform geschlagen. Diese Ziegel werden getrocknet und dann in einem Schachtofen mit Bleicharge und basischen Schlacken verschmolzen. In Oker wird der Schlamm dem „Reichschmelzen" zugeschlagen, wobei ein reiches Werkblei, Lech und Speise entsteht. Die in Altenau und Oker erzeugten Reichbleie werden dann auf gewöhnliche Art abgetrieben. Auf den Werken „Oeschger, Mesdach & Cp." in Biache-Saint-Waast (Pas de Calais) wird der aus den Bädern ausgehobene Schlamm gewaschen und, um ihn noch von Kupfertheilchen zu befreien, durch ein Sieb geschlagen. Sodann wird der Anodenschlamm mit Glätte und mit reducirenden Zuschlägen in einem Schachtofen geschmolzen. Das so erhaltene Zwischenproduct wird dann mit silberhaltigem Blei auf einem Treibherd abgetrieben. Auch in Hamburg soll dieser Vorgang in Anwendung sein. Die amerikanischen Kupferhütten benutzen zur Verarbeitung des Schlammes den nassen Weg, der in einigen Fällen mit dem trockenen Wege verbunden wird. Moebius verwendet eine doppelte Elektrolyse des Anodenschlammes; die erste Elektrolyse bezweckt die Anreicherung der edlen Metalle im Schlamm, die zweite die elektrolytische Goldscheidung. Die Anoden der ersten Elektrolyse werden aus dem ungeschmolzenen Anodenschlamm gegossen und als Kathoden dienen dabei Kupferbleche. Als Elektrolyt wird eine angesäuerte Lösung von Kupfernitrat oder, wenn die Anodenlegirung arm an Silber ist, eine Lösung von Kupfersulfat verwendet. Beim Durchgang eines Stromes mit kleiner elektromotorischer Kraft geht das Kupfer in die Lösung und Ag, Au, Pt u. s. w. scheiden sich als ein aus losen Krystallen bestehender Ueberzug an den Anoden aus, von welchen sie abgebürstet werden. Das in diesem Zustande gesammelte Material wird eingeschmolzen und wieder in Anoden gegossen. Das güldisch Silber dient dabei als Anode und Blechtafeln aus Feinsilber bilden die Kathoden. Der Elektrolyt besteht aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Kupfer- und Silbernitrat.

---

1) J. 1895, 221 u. 230; 1896, 302.

In Oker (vgl. S. 239) arbeiten 6 Maschinen: 5 Maschinen C_1 und eine Maschine C_{18}, von denen jede 250 bis 300 k Kupfer täglich niederschlägt bei einem Arbeitsverbrauche von 7 bis 8 Pf. Die jährliche Leistung beläuft sich daher auf 500 bis 600 t Kupfer. Das zu raffinirende Kupfer hat bereits einen hüttenmännischen Raffinirprocess durchgemacht und enthält nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Unreinigkeiten; das Rohkupfer sowohl, wie das Reinkupfer werden in Form von Platten angewendet von etwa 1 m Länge und 0,5 m Breite. Die etwa 15 mm dicken Rohkupferplatten werden in Abständen von 10 bis 15 cm in Kästen eingesetzt und zwischen dieselben Kupferbleche als Kathoden aufgehängt. Die Reinkupferplatten werden in etwas geringerer Stärke in den Handel gegeben. Jede Maschine C_1 mit 3,5 Volt Klemmspannung und 1000 Ampère Stromstärke betreibt in der Regel 12 hintereinander geschaltete Bäder; jede Anlage, welche von einer Maschine C_1 betrieben wird, nimmt einen Raum von ungefähr 80 qm ein. Die Maschine C_{18} liefert eine Spannung von 30 Volt bei einer Stromstärke von 120 Ampère (in anderen Fällen 15 Volt und 240 Ampère). Dieselbe betreibt in Oker etwa 80 kleinere Bäder. Der Raum der Anlage, die Menge der Lauge, Betriebskraft, Kupferniederschlag sind bei dieser Maschine ganz ähnlich wie bei den Anlagen mit C_1. Die Kosten der Anlagen sind jedoch verschieden und ein erheblicher Vortheil der Anlage C_{18} vor den übrigen besteht darin, dass die Bäder in recht erhebliche Entfernung von der Maschine gebracht werden dürfen, was bei C_1 nicht angeht.

Bei der von Siemens & Halske für Gebr. Borchers in Goslar gelieferten Anlage[1]) wurde für die Anoden (Fig. 212) die in den Siemens'schen Anlagen gebräuchliche Form beibehalten. Das Kupfer wird im Flammofen raffinirt, bez. eingeschmolzen. Als Kathoden dienen stets dünne Feinkupferbleche (*k* in Fig. 213). Als Bäder dienen mit Blei ausgelegte Holzbottiche *H*. Das Bleifutter ist über den Bottichrand umgebogen. Auf diesen wird ein mit Oel oder anderen, das Ansaugen von Wasser

Fig. 212.

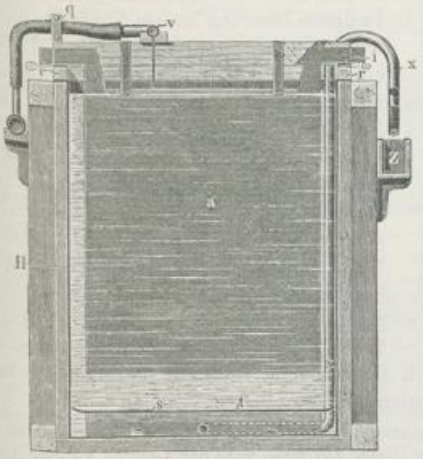
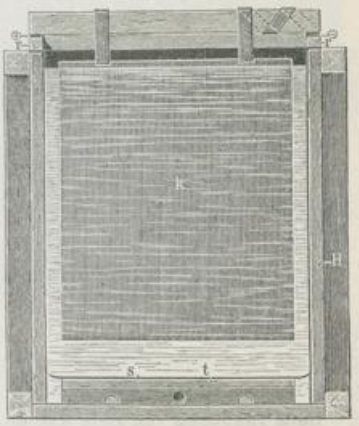


Fig. 213.



hindernden Stoffen getränkter Holzrahmen *r* aufgelegt, um die Stromleitungen (+) und (—), zwei Kupferblechstreifen isolirt voneinander zu halten. Bevor die Elektroden eingehängt werden, ist der Abflussheber *x* in den Bottich einzusetzen; dann folgt der auf einem niedrigen Holztische *t* ruhende Schlamm-Sammelteller *s*, eine an ihren Rändern aufgebogene Bleiplatte. Die Anoden hängt man direct in die Bäder ein; sie müssen jedoch von den (—)-Leitungen durch kleine Gummiplatten *i* isolirt werden. Die Kathoden wurden an Haken aus Kupferblech auf Holzleisten gehängt. Einer jener unten zu einem Haken umgebogenen Kupferblechstreifen wurde etwas länger genommen, um

1) Borchers: Elektrometallurgie S. 181; Zft. Elektroch. 1898, 555.

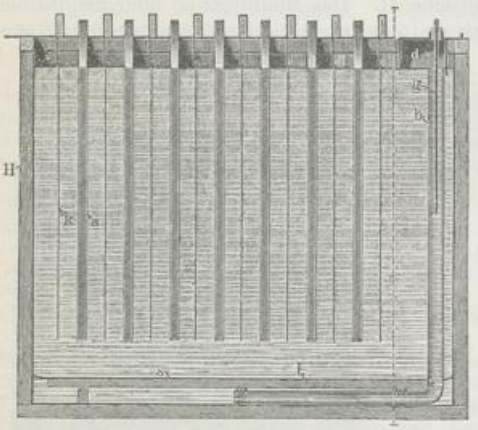
nach mehrmaligem Umwickeln um die Holzleiste mit der Leitung (—) in Berührung gebracht zu werden und so die Verbindung mit der Stromquelle herzustellen.

Um die nothwendige Laugencirculation herbeizuführen, erhielt jedes Bad ein mit zahlreichen engen, nach unten gerichteten Stutzen versehenes Vertheilungsrohr *v*. Jedes steht durch einen mit Quetschhahn *q* versehenen Gummischlauch mit der an der einen Seitenwand der Bottiche angeordneten Flüssigkeitshauptleitung in Verbindung. Unter dem Schlammteller weg wurde die Lauge durch den Heber *x* in das Gerinne *z* abgeführt.

Die Vertheilung der Laugen auf die Bäderreihen erfolgt von einem hochstehenden Behälter aus, während die zurückfliessenden Laugen durch Gerinne Behältern zugeführt werden. Von hier aus konnten die Laugen wieder in den Betrieb zurückgepumpt werden, oder sie wurden, wenn unrein, durch dieselbe Pumpe der Regenerations- bez. Cementationsanlage zugeführt. Die Regeneration besteht meist in Verdampfungs- und Krystallisationsprocessen, nöthigenfalls unter Zuhilfenahme von Fällungen.

Gebr. Borchers führten das Einblasen von Luft in die Bäder während des Betriebes ein, um die in Lösung gegangenen Arsen-, Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen so zu oxydiren, dass sie sich innerhalb des Elektrolyten als Arseniate niederschlugen. Sie verwenden ein weiteres Bleirohr *b* (Fig. 214), das vom Flüssigkeitsspiegel aus bis mitten unter den Schlammteller führt. In dieses Bleirohr ist ein unten in eine feine Spitze endigendes Glasrohr *g* eingeführt. Letzteres wird durch einen Stöpsel in der die Mündung des Rohres *b* überdachenden Bleihaube *d* gehalten. Durch dieses Glasrohr führt man Luft in die Flüssigkeitssäule in Rohr *b* ein; der Luftstrahl vertheilt sich in der Flüssigkeit in Form feiner Luftbläschen, das spec. Gewicht der so mit Luft durchsetzten Flüssigkeitssäule verringert sich, und die Flüssigkeit steigt in dem Rohre *b* nach oben, läuft über den Rand desselben und vertheilt sich oben in dem Elektrolysirgefässe. An der unteren Mündung des Rohres *b* wird fortdauernd Flüssigkeit angesogen werden.

Fig. 214.



Beim Einblasen von Luft werden schon in sauren Laugen Arsen und Eisen in Form von Ferriarseniat gefällt; die Fällung geht in so ruhiger Weise vor sich, dass die Laugen vollständig klar bleiben. Wismuth und Antimon fallen ebenfalls bei abnehmendem Säuregehalte des Elektrolyten und bleiben dann auch zum Theil ungelöst im Schlamme der Bäder. Die Nothwendigkeit des Absetzens, Regenerirens oder anderweitige Zugutemachung der Laugen verringert sich also wesentlich. Fehlen Antimon und Wismuth im Anodenkupfer, so fallen diese lästigen Arbeiten überhaupt fort. Siemens & Halske empfehlen ausserdem Erwärmung der Laugen, wodurch die Ausfällung von Antimon- und Wismuthverbindungen noch wesentlich begünstigt werden sollen.

Sättigt sich der Elektrolyt nach längerem Gebrauche doch mit Antimon- und Wismuthverbindungen, so muss man die Badflüssigkeit abziehen, in einem besondern Behälter unter Erwärmen und Aufrühren mit Luft (Dampfstrahlgebläse) durch Kupferoxyd neutralisiren und filtriren. Nach Zurückstellung eines Theiles der so erhaltenen Lösung zur Verarbeitung auf Kupfervitriol wird der Rest derselben nach Einstellung auf die gewünschte Stärke und nach Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure in den Betrieb zurückgeführt.

Als letzter Gewinn der neuen Arbeitsweise ist hervorzuheben, dass sich ohne Einbusse der guten Beschaffenheit des Gefüges und der Oberfläche des niedergeschlagenen Kupfers die Strom-

dichte von 30 auf über 100 Ampère auf 1 qm steigern liess. Durch diese Möglichkeit, die Stromdichte so wesentlich zu erhöhen, wird der grosse Vortheil erzielt, dass bei demselben Kupferertrag der Bäderanlage die Bodenfläche, die in den Bädern vorhandene Menge an Kupfer, Silber und Lauge auf etwa $^1/_3$ reducirt und die Arbeitslöhne erheblich verringert werden. Allerdings wird andererseits die Arbeitskraft vermehrt, aber im Ganzen tritt trotzdem eine erhebliche Ersparniss in den Betriebskosten ein. Folgende Tabelle zeigt die letzteren für 30 und 100 Ampère auf 1 qm Stromdichte.

Tägliche Betriebskosten bei 1 t täglichem Kupferertrag	Bisher 30 Ampère Stromdichte Mark	Jetzt 100 Ampère Stromdichte Mark
Kosten der Arbeitskraft (1 Pf.-Stunde 5 Pfennig)	17,—	30,—
Arbeitslöhne	30,—	15,—
Kupferzinsen (5 Proc.)	15,60	4,80
Amortisirung der elektrischen Anlage (10 Proc.)	8,30	4,15
Kosten der Erwärmung der Bäder (250 k Kohlen)	—,—	5,—
Kosten der Regenerirung der Lauge	4,—	—,—
	74,90	58,95

Thofehrn[1]) verwendet Bäder aus in Theer gekochtem Holz mit Blei ausgekleidet (Fig. 215 bis 217). Er rechnet, dass beim Uebergange von einem Bade zum andern 0,15 Volt und in den Leitungen 5 Proc. der elektrischen Energie verloren gehen, und zwar bei einer Verarbeitung von 2400 k im Tage; bei kleineren Anlagen steigen und bei grösseren Anlagen fallen die Verluste. Die Anoden *c* und Kathoden *d* sind im Nebenschluss geschaltet. Es sind immer 5 bis 6 Bäder hinter einander gestellt und zwei solcher Reihen auf einem gemeinschaftlichen Unterbau angeordnet. Diese Einrichtung ist getroffen, um die Lösung nur durch wenige Bäder gelangen zu lassen, bevor sie zu den Reinigungsvorrichtungen und Pumpen zurückkehrt, um dann den Kreislauf von Neuem anzutreten. Die Schaltung ist derartig, dass der Strom vom ersten Bad zum benachbarten der zweiten Reihe geführt wird, sodann von diesem zum zweiten derselben Reihe, von diesem zum zweiten der ersten Reihe in derselben Weise weiter. Die aus den Bädern abfliessende Lauge wird in einem unten liegenden Sammelkasten aufgefangen und aus diesem in einen höher über den Bädern gelegenen Kasten gehoben, von wo aus die Lauge wieder zu dem ersten Bade einer Bäderreihe abfliesst. Aus einem Bade

Fig. 215.

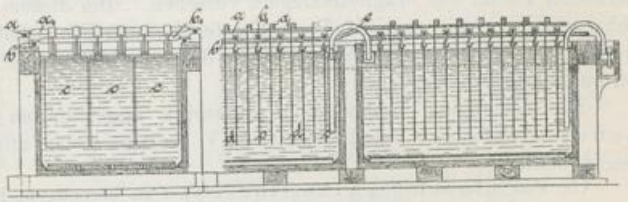


Fig. 216.

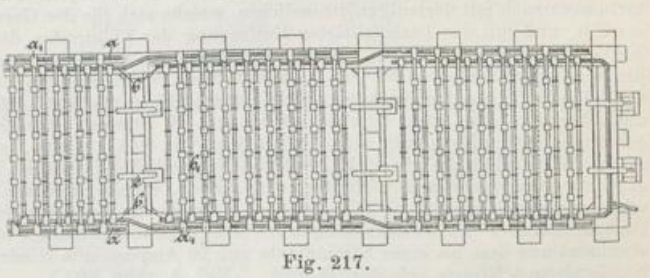


Fig. 217.

1) J. 1892, 224; 1893, 303; 1895, 217; 1896, 290; 1898, 264.

zum andern läuft die Lauge durch zwei Heber *e*, welche dieselbe tief absaugen und auf die Oberfläche des nächsten Bades fliessen lässt. Die Bäder sind stufenförmig untereinander gestellt, doch nur in einer Höhendifferenz von 20 mm, welche vollständig genügt, um eine gute Circulation der Lauge zu bewerkstelligen. Aus dem letzten Bade geht die Lauge in einen Kanal, der zum unteren Sammelkasten führt. *a* bezeichnet die äusseren, *b* die inneren Längsleitungen, a_1 und b_1 die Querleitungen. Damit die Heber nicht versagen, münden dieselben in vorgesetzte Bleibecher, so dass ein beständiger Flüssigkeitsabschluss stattfindet. Von hier aus wird die Flüssigkeit mittels Pumpe in Filter gepresst, welche mit Chemikalien gefüllt sind und sie wieder gebrauchsfähig machen. Die angewandte Stromstärke beträgt 150 bis 250 Amp. auf 1 qm Kathodenoberfläche. Die Temperatur der Flüssigkeit wird durch Heizen mittels Abdampfes auf 40 bis 50° gehalten. Die Flüssigkeit ist stark gesäuert, wodurch eine weitere Ersparniss an Kraft durch Verringerung des Leitungswiderstandes erreicht wird. Die zu den Anoden verwendeten Platten bestehen aus gegossenem Rohkupfer, während die Kathoden polirte Kupferplatten sind, die mit einer dünnen Schicht Kupfer überzogen werden.

Der Anodenschlamm wird geschmolzen und neuerdings in Anodenplatten gegossen. Dieselben gelangen dann wieder zur Elektrolyse, wodurch eine Anreicherung des Schlammes erzielt wird. Der bei der zweiten Elektrolyse erhaltene Schlamm wird dann behufs Scheidung der edlen Metalle mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Der Schlamm der ersten Elektrolyse hält im grossen Durchschnitt 1 bis 6 Proc. Silber und 25 Proc. Kupfer. Er wird zunächst längere Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt und dann in einem kleinen Raffinirofen eingeschmolzen. Derselbe ist mit einem basischen Futter aus Magnesiaziegeln versehen. Bei diesem Schmelzen erhält man ein Schwarzkupfer mit etwa 80 Proc. Kupfer und 15 Proc. Silber. Aus diesem Product werden nun Anoden gegossen, welche dann in besonderen Bädern dem elektrischen Strome ausgesetzt werden.

Die sonstigen, besonders in Amerika angewandten Verfahren von Smith, Snow, Stalmann und Hayden[1]) sollen meist durch das von Thofehrn ersetzt sein.

Um den erforderlichen Arbeitsaufwand zu berechnen, hat man durch einen Laboratoriumsversuch mit derjenigen Stromdichte, welche sich für den Gesammtbetrieb als die günstigste erweist, und mit der beabsichtigten Entfernung der Elektroden die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu messen. Beträgt beispielsweise die Klemmspannung der Maschine 15 Volt, die Spannung am Bade 0,25 Volt, so könnte man, wenn man den Leitungswiderstand ausserhalb der Bäder ganz vernachlässigte, allerhöchstens (15 : 0,25) = 60 Bäder hinter einander schalten, doch begnügt man sich durchschnittlich mit 40 Bädern. Liefert nun die Maschine bei der genannten Klemmspannung eine Stromstärke von 240 Ampère, entsprechend 283,6 g Kupfer stündlich, so erhält man in 40 hinter einander geschaltenen Bädern in der gleichen Zeit 11,344 k oder in 24 Stunden 272,26 k Kupfer. Die Arbeit, welche zu einer solchen Leistung verbraucht wird, ergibt sich zu (240 × 15) : 736 = 4,9 Pf. für die Dynamomaschine oder etwa 6 Pf. für die Dampfmaschine. Zu berücksichtigen ist, dass eine solche Anlage einen Flächenraum von 80 qm einnimmt und dass bei einer Stromdichte von 20 Ampère zum Niederschlagen einer 1 cm dicken Kupferplatte 5 Monate erforderlich sind. (Vgl. J. 1896, 297.)

Gewöhnlich erfordert das Raffiniren von 30 t gewöhnlichen Chilikupfers bei einer Stromdichte von 86 bis 107 Ampère auf 1 qm etwa 400 t Kupfervorrath, also eine Kapitalanlage von 400 000 Mark, wozu noch etwa 200 000 Mark für Maschinen und Gebäude kommen; des Ferneren sind 20 Arbeiter für Tag- und Nachtarbeit erforderlich, um die Elektroden zu bedienen, die Bäder zu untersuchen, Dampf- und Dynamomaschine zu warten, das Schmelzen, Giessen und Waschen der Anoden zu besorgen, und schliesslich ein Chemiker für die Analyse von Lösung und Niederschlag. Bei grossen Bädern und hohen Strömen geringer Spannung vermindern sich die Niederschlagskosten, aber Dynamo- und Leiterkosten wachsen. (Ein Bad von 1 cbm Inhalt kostet etwa

1) J. 1893, 302; 1895, 215 u. 230; 1896, 289.

104 Mark und 1 cbm Inhalt der gewöhnlichen Kupferlösung 56 Mark.) In einem praktischen Betriebe ergaben sich die Gesammtkosten für eine Production von 250 k des Tags (89,5 t jährlich) zu 20 000 Mark bei einem Anlagekapital von 100 000 bis 120 000 Mark.

Galvanostegie und Galvanoplastik[1]). Häufig wird auf Eisen und andere leicht oxydirbare Metalle eine dünne Kupferschicht elektrisch niedergeschlagen. Als Verkupferungsbad wird eine Lösung empfohlen von 25 g kryst. Natriumsulfit, 20 g Kupferacetat, 20 g Cyankalium und 17 g kryst. Soda in 1 *l* Wasser. Die Stromspannung beträgt 2 bis 3,5 Volt. Kupfer eignet sich auch vortrefflich zur galvanoplastischen Nachbildung der verschiedensten Gegenstände, indem es in dickerer Schicht auf Formen niedergeschlagen wird, welche dann entfernt werden. Seit einigen Jahren werden in dieser Weise auch Kupferröhren[2]) u. dgl. hergestellt. (Vgl. Vernickelung, Versilberung, Vergoldung.)

Eigenschaften des Kupfers[3]). Das Kupfer ist roth, stark glänzend und obgleich ziemlich hart, doch so dehnbar, dass es sich zu den feinsten Drähten ziehen und zu dünnen Blättchen schlagen lässt. Es hat einen hakigen, körnigen Bruch, ein spec. Gewicht von 8,955 bis 8,956 in reinem Zustande (die besten Handelskupfer haben nur ein spec. Gewicht von 8,2 bis 8,5) und schmilzt etwas schwerer als Silber. Zu Gusswaaren eignet sich das Kupfer nicht, indem es leicht poröse und blasige Güsse liefert. Bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt verbrennt das Kupfer mit grüner Flamme; an der feuchten Luft überzieht es sich nach und nach mit kohlensaurem Kupferhydrat (sog. Grünspan). Im Feuer bei Luftzutritt nimmt es Regenbogenfarben an, überzieht sich dann mit einer braunrothen Rinde von Kupferoxydul, welche nach und nach schwarz wird und beim Ablöschen in Wasser oder beim Hämmern in Schuppen abfällt (Kupferasche, Kupferhammerschlag).

Von durch Pufahl (1884) untersuchtem Kupferraffinad hatten sich die englischen Marken „GRANGE" und „BEDE" gänzlich unbrauchbar für Messingguss erwiesen, was nach folgenden Analysen wohl dem sehr hohen Arsengehalte zuzuschreiben ist:

	Wallaroo	CHM Co.	Mansfelder R.	BEDE	GRANGE
Kupfer	99,795	99,864	99,491	99,148	98,961
Sauerstoff	0,127	0,120	0,145	0,090	0,160
Blei	0,004	—	0,038	0,023	0,005
Eisen	0,001	Spur	0,001	0,001	0,004
Nickel	0,039	0,002	0,201	0,081	0,066
Silber	0,015	0,028	0,031	0,058	0,010
Gold	—	Spur	—	Spur	—
Schwefel	—	—	—	0,005	Spur
Arsen	—	Spur	0,072	0,600	0,766
Antimon	—	—	Spur	0,002	0,011
	99,981	100,014	99,979	100,008	99,983

Aus Coloradoerzen erzeugtes Kupfer enthält nach Egleston (1883) auch Tellur, welches das Kupfer spröde macht:

	Stein	Schwarzkupfer		Raffin. Kupfer
Kupfer	55,02	97,120	98,090	99,705
Gold	0,06	—	—	—
Silber	0,40	0,132	0,128	0,135
Blei	17,87	0,777	0,757	—
Zink und Nickel	2,22	0,070	0,100	0,024
Eisen	4,18	0,130	0,080	0,031
Schwefel	20,02	0,236	—	Spur
Tellur	0,12	0,093	0,097	0,083
Arsen	—	0,006	—	0,091
Schlacke u. s. w.	—	1,270	1,192	—

1) G. Langbein: Handbuch der galvanischen Metallniederschläge (Leipzig 1895); H. Stockmeier: Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik (Halle 1899).

2) J. 1892, 224; 1894, 367 u. 372; 1895, 334; 1898, 286.

3) Untersuchung von Kupfer: J. 1892, 311; 1894, 271; 1895, 233; 1896, 203; 1897, 282; 1898, 193 u. 265.

Statistik. In Deutschland wurden im J. 1897 29408 t Kupfer gewonnen, im Gesammtwerthe von 30000000 Mark (davon Mansfeld allein 18606 t).

Kupferproduction der Welt aus eigenen Erzen (J. 1898) betrug in t:

		1894	1897
Deutschland	Mansfeld	15 202	18 247
	Andere	2 260	2 220
Australasien		9 144	17 272
Oesterreich		2 154	1 671
Bolivia		2 337	2 235
Canada		3 847	5 999
Cap der guten Hoffnung		6 557	7 590
Chile		21 681	22 250
Italien		2 540	3 454
Japan		20 371	23 368
Mexico		11 959	15 279
Neufundland		1 930	1 829
Norwegen		1 813	3 505
Russland		5 080	5 080
Spanien und Portugal	Rio Tinto	33 215	34 442
	Tharsis	11 177	12 192
	Andere	10 337	8 291
Schweden		508	554
England		406	559
Vereinigte Staaten		164 194	231 421
Venezuela		2 540	—
Andere		680	1 219
		330 132	418 677

Kupferlegirungen.

Kupferzinnlegirungen enthalten Krystalle von $SnCu_3$. Fig. 218 zeigt in 60facher Vergrösserung Bronze mit rund 90 Proc. Kupfer und 9 Proc. Zinn; die weissen Theile entsprechen den Kupferkrystallen, die dunklen der eutektischen Legirung (J. 1898, 218).

Fig. 218.

Von den Kupferlegirungen sind die wichtigsten die Bronze, das Messing und das Neusilber.

Als Bronze bezeichnet man eine Legirung aus Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink, oder auch Kupfer und Aluminium. Durch den Zusatz dieser Metalle wird das Kupfer leichtflüssiger und daher geeigneter zum Guss, dichter und härter. Die hauptsächlichsten Arten der Bronze sind Glockenmetall, Kanonenmetall, Kunstbronze, Phosphorbronze und Aluminiumbronze (letztere siehe unter Aluminium).

Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise) besteht aus etwa 78 Th. Kupfer und 22 Th. Zinn. Es muss Klang mit Härte und Festigkeit verbinden. Es ist ein sprödes Metall und ist deshalb die Behandlung der Glocke auf der Drehbank nicht mehr ausführbar; die Glocke muss demnach den Ton, den sie zeigen soll, durch den Guss, durch ihre Form und durch die Metallmischung erhalten. Die Legirung zu den in der Militairmusik üblichen Lärminstrumenten, wie Becken, Piatti, Cimbeln, Tschinellen, sowie zu den chinesischen Tam-Tam oder Gong-Gongs ist dem Glockenmetall ähnlich zusammengesetzt.

Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut, Kanonengut) besteht aus etwa 90 Th. Kupfer und 9 Th. Zinn.

Kunstbronze zu Bildsäulen, Büsten, Verzierungen besteht wesentlich aus Kupfer und Zinn. Als Normalbronze ist nach Elster eine Legirung aus 86,6 Th. Kupfer, 6,6 Th. Zinn, 3,3 Th. Blei und 3,3 Th. Zink zu betrachten. Nach Weber erschwert Zink die Patinabildung; er empfiehlt nur möglichst arsenfreies Kupfer mit Zinn zu verwenden. Ein Bronzestandbild mit besonders schöner Patina bestand aus 88,6 Proc. Kupfer, 9,1 Proc. Zinn, 1,3 Proc. Zink und 0,8 Proc. Blei (J. 1882, 184; 1884, 242).

Phosphorbronze aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5 bis 0,75 Th. Phosphor bestehend ist in neuerer Zeit als Geschützmetall, als Glockengut, als Kunstbronze, als Achsenlagermetall u. dgl. in Anwendung gekommen. Sog. Siliciumbronze ist Kupfer mit wenig Silicium (J. 1893, 357).

Das Messing (Gelbguss) [1]. Zink und Kupfer verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander, aber nur das Messing hat unter allen Legirungsverhältnissen technische Anwendung gefunden. Die Menge der beiden Metalle im Messing wechselt je nach der Anwendung, die von dem Messing gemacht werden soll, z. B.:

	Cu	Zn	Pb	Sn
Gegossenen Uhrrädern	60,66	36,88	—	1,35
Gusswaaren aus Iserlohn . . .	63,70	33,50	0,30	2,50
Messingblech aus Iserlohn . .	70,1	29,9	—	—
Messingdraht aus Augsburg . .	71,89	27,63	0,85	—

Im Allgemeinen ertheilt ein geringerer Zinkgehalt dem Messing eine dunklere röthlichgelbe Färbung, ein grösserer Zinkgehalt eine lichtere gelbliche Färbung. Je grösser der Kupfergehalt ist, desto dehnbarer ist das Messing. Im kalten Zustande ist das Messing hämmerbar und lässt sich strecken, walzen und zu Draht ausziehen; in heissem Zustande erhält es leicht Brüche und Risse. Ein hämmerbares Messing, welches sich in der Glühhitze unter Hammer und Walzen strecken lässt, erhält man durch Zusammenschmelzen von 40 Th. Zink mit 60 Th. Kupfer. Messing hat eine angenehmere Farbe als Kupfer, oxydirt sich nicht so leicht, besitzt grössere Härte und Steifheit, niedrigeren Schmelzpunkt und ist im geschmolzenen Zustande weit dünnflüssiger, ohne beim Erstarren wie beim Kupfer blasig zu werden; es ist aus diesem Grunde zu Gusswaaren schätzbar. Ein Zusatz von Blei (1 bis 2 Proc.) macht das Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank geeignet.

Die Fabrikation des Messings geschah früher durch Zusammenschmelzen von Galmei, Kohle und Schwarzkupfer, jetzt allgemein durch Zusammenschmelzen von metallischem Zink mit Garkupfer. Die beliebten kleineren Kunstgegenstände aus sogen. „Cuivre poli", Glanzmessing, werden namentlich in Berlin hergestellt.

Kupferlegirungen mit bis 34,5 Proc. Zink werden von isomorphen Gemengen des Kupfers mit der Verbindung Cu_2Zn gebildet; die Legirungen mit 54,5 bis 67,3 Zink sind wechselnde Gemenge von Cu_2Zn (der dehnbaren Verbindung) und $CuZn_2$ (der harten, zerbrechlichen Verbindung), welche sich mehr oder weniger, je nach der Zusammensetzung, den Eigenschaften der

---

1) Der ägyptische Papyrus X, welcher in Theben gefunden wurde, beschreibt schon die Herstellung von Metalllegirungen und Metallfärbungen zur Nachahmung von Gold und Silber. Hieraus erklärt sich anscheinend der Ursprung der Alchemie, die Lehre von der Umwandlung der Metalle. — Bereits Plinius erwähnt, dass sich Galmei auch in Schmelzöfen bilde (in denen Zink haltige Erze verhüttet werden). Nach Aristoteles verwendeten zuerst die Messinöken am Schwarzen Meere Galmei, um dem Kupfer eine schöne Goldfarbe zu geben. Die Kupfer-Zinklegirung wurde von den Römern noch nicht besonders genannt; man hielt das Metall nur für ein schön gefärbtes „Aes". Im Mittelalter wird für das Messing der griechische Name Orichalk, d. h. Bergmetall, gebräuchlich. Seit dem 15. Jahrhundert nennen die deutschen Bergleute dieses Metall mit dem noch heute üblichen Namen Mossin oder Messing. Vielleicht bezog sich dieses Wort auf jene Messinöken, welche als die ersten Erzeuger der Zink-Kupferlegirung galten. Ueber die Natur des Messings blieb man bis in die neue Zeit unklar. Die Alchimisten des Mittelalters glaubten gleich den Alten, dass das Kupfer durch den Galmei einfach gefärbt werde. Das metallische Zink wird erst im 16. Jahrhundert von Paracelsus genannt; aber seine Beziehung zum Messing wurde noch lange nicht erkannt. Nach wie vor verwendete man nur den Galmei, um das Kupfer zu „färben".

einen oder anderen bestimmten Legirung nähern. Die Legirungen endlich mit über 67,3 Proc. Zink sind Gemenge des Zink mit der Verbindung $CuZn_2$ (J. 1896, 239).

Dem Messing ähnliche Legirungen sind Tombak (rothes Messing, Rothguss, Rothmetall), welches auf etwa 85 Th. Kupfer 15 Th. Zink enthält. Aus 2 Th. Zink und 11 Th. Kupfer stellt man in Nürnberg und Fürth die Legirung dar, die von den dortigen Metallschlägern zu sog. Blattgold (Goldschaum) verarbeitet wird. Andere Kupferzinklegirungen von goldähnlicher Farbe, die aber nur spärliche Anwendung finden, sind: Prinzmetall, Semilor, Oreïde, Mannheimer Gold, Pinchbak u. dgl. Deltametall besteht aus 60 Th. Kupfer, 38,2 Th. Zink und 1,8 Th. Eisen. Das Sterrometall ist von ähnlicher Zusammensetzung, jedoch härter. Das Muntzmetall, in England zu Schiffsbeschlägen, zu Bolzen, Schiffsnägeln u. dgl. vielfach verwendet, besteht aus Kupfer und Zink in Verhältnissen, welche zwischen 50 Proc. Zink und 63 Proc. Kupfer bis zu 37 Proc. Zink und 50 Proc. Kupfer schwanken.

Die Legirung zur „Kupferscheidemünze" (richtiger Bronzemünze) besteht in Frankreich, Schweden, Grossbritannien, Spanien, Russland, Norwegen, Griechenland, Serbien und Rumänien aus 95 Th. Kupfer, 3,5 Th. Zinn und 1,5 Th. Zink, in Dänemark aus 90 Th. Kupfer, 5 Th. Zinn und 5 Th. Zink. Die deutschen Reichskupfermünzen (2- und 1-Pfennigstücke) sind aus einer Legirung von 95 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn und 1 Th. Zink geprägt. Von ersteren wiegen 300, von letzten 500 Stück 1 k.

Bronzefarben (Metall- oder Stahlbronze), welche zum Bronziren von Gyps- und Holzgegenständen, sowie von Metallgusswaaren, ferner in der Buch- und Steindruckerei, in der Lackirerei, in der Wachstuch-, Buntpapier- und Tapetenfabrikation Anwendung finden, werden aus den Abfällen der Metallschlägerei, aus der sog. Schawine durch Feinreiben und Erhitzen mit etwas Oel o. dgl. dargestellt; die hierbei sich bildenden schönen Farben (violett, kupferroth, orange, goldgelb, grün) sind Anlauffarben. Bronzen von gröberem Korn heissen Brocate.

Neusilber (Argentan, Pakfong, Weisskupfer, Maillechort), eine Legirung aus Kupfer, Nickel, Zink oder Zinn, ist gelblichweiss und härter, aber fast ebenso dehnbar als gewöhnliches Messing. Man bringt Zink, Kupfer und Nickel gemengt in einen Tiegel, so dass oben und unten etwas Kupfer zu liegen kommt, bedeckt das Ganze mit Kohlenpulver und schmilzt.

Neusilber nimmt eine schöne Politur an, welche an der Luft längere Zeit unverändert bleibt. Es wird von sauren Flüssigkeiten weit weniger als Kupfer und Messing angegriffen, weshalb es zu Geschirren Anwendung findet. Die Menge der Bestandtheile beträgt Kupfer 50 bis 66 Proc., Zink 19 bis 31 und Nickel 13 bis 18,5 Proc., doch findet man in neuerer Zeit bei der Analyse billiger Neusilberwaaren zuweilen weit geringere Mengen von Nickel. Statt Nickel wird auch wohl Mangan verwandt.

Das Alfénide, aus dem man Leuchter, Kannen, Gabeln, Löffel u. s. w. herstellt, ist galvanisch versilbertes Neusilber, welches etwa 2 Proc. seines Gewichtes an Silber enthält. Der Alfénide gleich sind die unter dem Namen Perusilber, Chinasilber, Christofle und Alpacca üblichen versilberten Nickellegirungen. Das *tiers-argent* (Drittel-Silberlegirung) besteht aus 27,5 Silber und 62,5 Kupfer, Nickel und Zink.

Das unter dem Namen Suhler-Weisskupfer früher im Handel sich findende Metall enthielt 88 Th. Kupfer, 8,75 Th. Nickel und 1,75 Th. Antimon; es wurde aus alten Schlackenhalden gewonnen und ist die erste Nickellegirung, die in den Gewerben Anwendung fand.

Kupferamalgam. Eine Verbindung von 30 Th. Kupfer und 70 Th. Quecksilber, die man erhält, indem man Kupferpulver mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, darauf mit heissem Wasser übergiesst und durch Reiben die nöthige Menge Quecksilber zusetzt, ist unter dem Namen Metallkitt bekannt; sie ist eine weiche Masse, welche nach einigen Stunden erhärtet.

Blei.

Vorkommen. Sehr selten gediegen, häufig als Bleiglanz (PbS), weniger als Bournonit ($Cu_6Sb_2S_6$ $2Pb_3Sb_2S_6$), seltener als Weissbleierz (Cerussit, $PbCO_3$), Grünbleierz (Pyromorphit, Bleiphosphat, $3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$), als Mimetesit, $3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$), Vitriolbleierz (Anglesit, $PbSO_4$), Gelbbleierz ($PbMoO_4$) und Rothbleierz (Krokoit, $PbCrO_4$).

Gewinnung. Das wichtigste Bleierz, der Bleiglanz, wird bei der sog. Niederschlagsarbeit mit Eisen oder Eisenerzen u. dgl. geschmolzen:

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Bleiglanzhaltige Erze werden meist zunächst in langen Flammöfen, sog. Fortschauflungsöfen geröstet:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2 \text{ und theilweise}$$
$$PbS + 4O = PbSO_4$$

Das Röstproduct wird in Schachtöfen mit Koks verschmolzen oder beim Röstreductionsprocess[1]) mit Bleiglanz umgesetzt:

$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2,$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2,$$
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

In Altenau werden z. B. oberharzer Bleierzschliege mit 54 bis 55 Proc. Blei, 0,8 Proc. Silber, 0,90 Proc. Kupfer, 7 bis 8 Proc. Zink und 14 bis 18 Proc. Kieselsäure in einem einherdigen Flammofen geröstet. Zum Schmelzen des Röstgutes werden 2förmige Schachtöfen (Fig. 219 und 220) verwendet, deren Schacht *A* von den Formen *a* ab 4 m in einer Weite von 1,2 m aufsteigt und dann in einen 1 m hohen schmiedeisernen Gichtaufsatz endet, welcher sich oben bis zu 1,5 m erweitert. Bis 1 m über der Form ist dem Schachte zur Bildung einer Rast eine geringe Neigung gegeben, mit welcher die Vorwand des Ofens parallel läuft. Ein schmiedeiserner Wasserkühlapparat *e*, welcher die Rückwandmauer des Ofens mantelförmig umgibt, schützt diese gegen die Einwirkung der Beschickung vor Corrosion, ohne auf die Schmelzmasse selbst zu stark kühlend einzuwirken. — Die Hütten bei Goslar haben runde Schachtöfen, ähnlich Fig. 223 (S. 258) und Fig. 224 (S. 261).

Fig. 220.

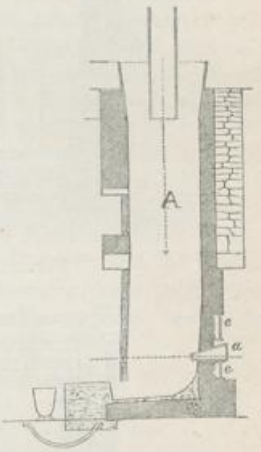
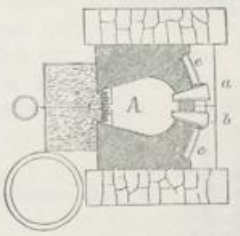


Fig. 219.



In Nordamerika[2]) verwendet man vielfach länglich vierkantige Bleischmelzöfen (Fig. 221 und 222, S. 258) mit je 5 Düsen an jeder Längsseite. Oben seitlich führt ein Kanal zur Flugstaubkammer (J. 1894, 277; 1898, 196). Andere ziehen die runden Schmelzöfen vor (J. 1898, 197).

Der Schmelzofen der Germania-Bleiwerke zu Salt Lake City (Fig. 223) hat einen Herdinhalt von 2 cbm, der Gesammtinhalt ist 51,8 cbm, der Abstand von der Mitte der Form bis zur Beschickungshöhe 6 m. Die Ofenmündung war früher offen. Statt dessen wurde eine Haube angebracht, bestehend aus 4 Wänden mit einem gewölbten Dach, welche die ganze Oeffnung des Ofens verschliesst. Die Mauern sind bedeckt mit Gusseisenplatten und auf jeder Seite hängt eine Reihe von Beschickungsthüren mit an Ketten befestigten Gegengewichten. In der Mitte der Wölbung befindet sich ein Stahlkamin von 1,6 m Durchmesser, welcher zunächst in die Höhe steigt und dann sich zur Flugstaubkammer niedersenkt. Je höher die Erhebung ist, um so weniger Flugstaub gibt es.

---

1) J. 1894, 275; 1898, 198. Berechnung der Schachtofenbeschickung J. 1895, 233.

2) J. 1894, 272 u. 275; 1897, 196 u. 238. Hofmann: Metallurgy of Lead (New-York 1899).

In Altenau werden 4 t Röstgut mit 1 t rohem Schliege gattirt und diese 5 t Schmelzgut je nach dem Gehalte an Kieselsäure und Zink mit 1 bis 1,25 t Puddelschlacke, 1 bis 1,25 t Oker'schen Extractionsrückständen und 0,75 bis 1,5 t Kalk, im Durchschnitt mit 3,25 bis 3,5 t der genannten basischen Zuschläge beschickt. Dazu treten

Fig. 221.

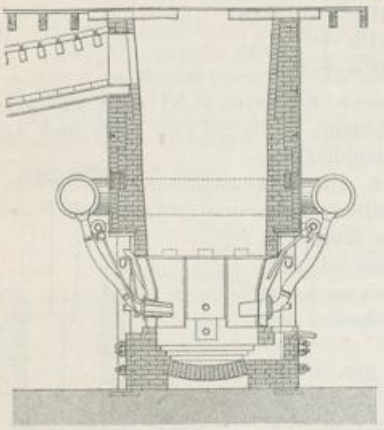


Fig. 222.

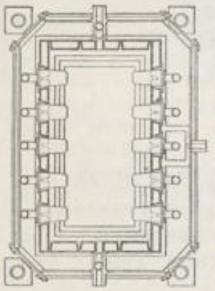
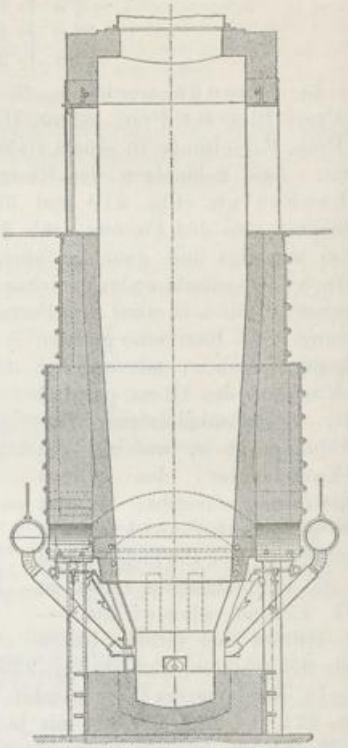


Fig. 223.



noch Schlacken von derselben Arbeit nach Bedürfniss. Aus einer solchen Schicht werden 32 bis 34 Gichten mit je 50 k Koks gemacht und werden 60 solcher Gichten in 24 Stunden durchgesetzt, bei einer Windpressung von 14 bis 20 mm Quecksilber. Die im 1. Quartal 1882 abgesetzte Schlacke [1]) enthielt:

Kieselsäure	30,32	Zinkoxyd	7,27
Baryumsulfat	0,19	Manganoxydul	1,66
Blei	1,13	Kobalt und Nickel	Spur
Kupfer	0,18	Kalk	16,15
Silber	0,0007	Kali	0,67
Antimon	0,09	Natron	0,61
Eisenoxydul	35,72	Schwefel	1,47
Thonerde	3,20	Phosphorsäure	2,04

1) Krystallisirte Bleischlacke (J. 1893, 318).

Ist der Metallgehalt der Schlacke höher, so ist dies ein Zeichen, dass zur Zerlegung des kieselsauren Bleies noch Basen fehlen. Bilden sich im Sumpfe des Ofens Ausscheidungen, wobei der Gehalt der Schlacke meist unter den Durchschnitt herabgeht, so deutet dies auf einen Ueberschuss von basischen Zuschlägen. Die den Schmelzgang hindernde Einwirkung des Zinkgehaltes der Schliege muss neben der Verminderung des Kalk- und Erhöhung des Eisengehaltes in der Beschickung noch durch Vorschläge von Schlacken aus der nämlichen Arbeit beglichen werden.

Die Rammelsberger Bleierze mit nur 12 Proc. Blei, 18 Proc. Zink, 5 Proc. Eisen, 0,3 Proc. Kupfer und 13 bis 16 Proc. Schwefel werden auf der Julius- und der Sophienhütte bei Goslar verarbeitet. Die nach Grössenstufen getrennt gehaltenen Erze werden einer mehrfachen Röstung unterworfen; die erste derselben findet im Freien, in sehr grossen Haufen (von 11,5 qm Grundfläche, 4 qm Oberfläche, 4,5 m Länge der schrägen Seitenfläche, etwa 2 m senkrechter Höhe) statt; durch dichte Packung der etwa 400 t Roherz jeden Haufens, wobei grobe Stücke zum unteren Theil 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 Röstprocess zu verlangsamen und eine weitgehende Sulfatbilduug zu erreichen. Ein derartiger Rösthaufen verharrt, durch sein in 24 bis 36 Stunden abbrennendes Holzbett entzündet, 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; danach kommt freie schweflige Säure fast gar nicht mehr zur Entwicklung, sondern bilden sich nur noch Sulfate im Rösthaufen selbst. Dieser ersten folgen noch zwei Röstungen unter Schuppen und von 2 und von 3 Monaten Dauer, so dass der ganze Röstprocess einschliesslich der Umarbeitung der Haufen etwa 15 Monate an Zeit verlangt. Beim Umarbeiten wird aber schon das Röstklein ausgehalten und, während die Stückerze weiter geröstet werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei das Röstklein

aus der Röstendecke	50 bis 60	Proc.	Zinksulfat
aus dem Innern des 1. Feuers über	20 „ 25	„	„
des 2. Feuers etwa	15	„	„
des 3. Feuers etwa	12	„	„

gibt (die Haufen der Nachröstungen erhalten keine Decke von Klein). Diese Auslaugung geschah früher in Kästen, seit 1888 in rotirenden eisernen Trommeln. Die Laugen werden darauf 20 bis 24 Stunden lang in einer Temperatur von 80 bis 85° erhalten und auf diese Weise von Eisen ziemlich befreit, das sich als basisches Sulfat abscheidet. Die durch längere Ruhe geklärte Lauge wird darnach bis zur Gaare versotten und in flache Krystallisationsgefässe abgelassen. Der aus ihnen abgeschiedene, fast reine Zinkvitriol wird zumeist an Weissfarbenfabriken verkauft und ausserdem nur etwa 250 t jährlich durch Einschmelzen im Krystallwasser calcinirter Vitriol dem Handel übergeben. Ersterer hat einen mittleren Bestand von ZnO 27,00, MnO 0,50, FeO 0,05, CdO bis zu 0,05, CoO bis 0,01, SO_3 27,95 und Wasser 44,00 Proc. (Summe 99,56).

Das ausgelaugte und in Flammöfen getrocknete Röstklein wird hierauf zusammen mit den bei der Röstung unzerfallen gebliebenen Stückerzen auf Werkblei verschmolzen; da letztere reicher an Schwerspath zu sein pflegen, kann man ihren Bleigehalt auf selten mehr als 8 Proc. schätzen, während der des Röstkleins 14 bis 15 Proc. beträgt; beide mengt man deshalb so zusammen, dass das Röstklein etwas mehr als die Hälfte beträgt, gibt als Zuschlag 20 bis 30 Proc. der eigenen und etwa 25 Proc. Schlacken von der Verarbeitung der eisenreicheren kupferhaltigen Erze in Oker. Die solcher Gestalt erzielte Schlacke, deren sehr basische Natur das im gerösteten Erz

immer noch reichlich enthaltene Zink entfernen und unschädlich machen soll, wird, wenn man den gefundenen Schwefelgehalt der Gegenwart von etwa 20 Proc. Metallsulfiden zuschreibt, als eine Singulo-Silicat-Schlacke, in der sich die Sauerstoffmengen der Basen zu denjenigen der Kieselsäure und Thonerde fast genau wie 1 : 1 verhalten, aufgefasst. Sie besteht nämlich aus SiO_2 12,87 Proc., Al_2O_3 3,12, BaO 23,40, CaO 2,10, MgO 0,42, FeO 20,64, ZnO 26,00, PbO 0,50, CuO 0,87, MnO 1,48 und S 6,40 Proc.

Die Schmelzung findet in Hochöfen von 6 m Höhe, 1,05 m Durchmesser in der Formebene, 1,40 m Durchmesser in etwa 1,25 m über den Formen und 1,20 m Durchmesser an der Gicht statt; der Wind wird durch 5 gleichmässig im Umkreise vertheilte Formen unter 30 bis 32 mm hohem Quecksilberdruck zugeführt. Durchschnittlich vermag solch ein Ofen nicht mehr als 10 t geröstetes Erz bez. 14 bis 15 t Beschickung während 24 Stunden zu verarbeiten, bei einem Ausbringen von 12,5 bis 13 Proc. des Erzes an Werkblei und einem Verbrande von etwa 22 Proc. des Erzes und etwa 15 Proc. der Beschickung an Koks. Die Ofengase werden durch die in die langen Flugstaubkanäle eingelegten Zughindernisse vom Staub befreit; die in der Nähe der Gichten sich ablagernden feinen Erztheilchen werden zum Theil direct wieder dem Schmelzofen zugeführt, zum Theil aber mit zum Bedecken der Rösthaufen benutzt, wobei der Zinkgehalt als Sulfat gewonnen wird; der in grösserer Entfernung von den Oefen abgelagerte Flugstaub aber stellt sich grösstentheils als fast reines Zinkoxyd und dessen Sulfat mit verhältnissmässig geringem Bleioxydgehalt dar und wird mit Schwefelsäure zu Zinkvitriol umgesetzt, während der grösstentheils aus Bleisulfat bestehende unlösliche Rückstand den Schmelzungen beigegeben wird.

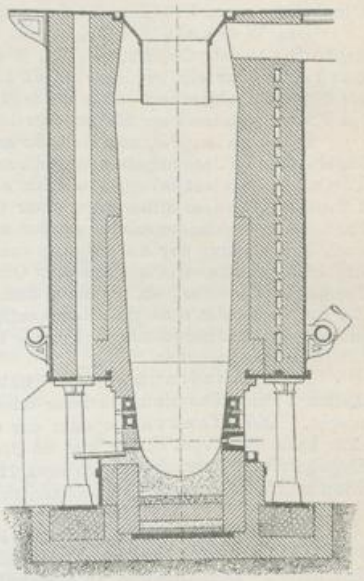
Die beiden Rohbleihütten haben zusammen 17 Hochöfen, von denen immer 10 im Betriebe, die übrigen in durch die reichlichen Zinkansätze während der 6- bis 7wöchentlicher Betriebsdauer benöthigter Reinigung oder in Reserve sind. Von den 3 Erzlaugereien mit zugehörigen Zinkvitriolsiedereien besitzt jede 10 Laugetrommeln, die erforderlichen Klärbecken und 4 Siedepfannen, welch letztere, um der Verunreinigung durch fremde, insbesonders Eisensalze vorzubeugen, aus auf Eisenplatten ruhendem Walzblei hergestellt sind. Mit einer Betriebskraft von 3 zusammen 80 Pf. besitzenden Turbinen und 5 zusammen 166 Pf. erzielenden Dampfmaschinen und einer Belegschaft von fast 450 Köpfen gewinnen die Hütten jährlich aus 33 bis 35 000 t Bleierzen 4000 bis 4200 t Werkblei, 3000 bis 3300 t Zinkvitriol in Krystallen und 200 bis 250 t calcinirten Zinkvitriol (J. 1895).

In Mechernich geschieht das Rösten der Bleierze in 18 doppelsöhligen Fortschaufelungsöfen mit beiderseitlichen Arbeitsöffnungen und Schienengeleisen mit fahrbarer Bühne an beiden Längsseiten der Oefen behufs möglichen Arbeitens auf der oberen Herdsohle. Jeder Ofen ist 15 m lang und 4 m breit und beträgt die ganze nutzbare Röstlänge 24 m und die Breite 3,1 m bei 50 bis 55 t Erz-Fassungsraum und 8 bis 10 t Production von Röstgut in 24 Stunden, so dass die Erzpost 5 bis 6 Tage in dem beständig gefüllt gehaltenen Ofen verweilt und sich unter fortwährendem Aufrühren der Feuerbrücke allmählich nähert. Die in den Sumpf vor letzterer herabgeschmolzene zähflüssige Masse wird von 6 zu 6 Stunden in eine durch zusammengelegte Schienen vor dem Ofen gebildete Form abgelassen und nach dem Erkalten zerschlagen.

Das Schmelzen geschieht in 9 als achtförmige Tiegelöfen zugestellten Schachtöfen von 7 m Höhe und 4,8 m Länge; im Gestell haben sich Kohlenstoffsteine bewährt (J. 1893, 226). Zum Ablassen des Bleies dienen zwei Stichkanäle, Schlackenstich 40 cm unterhalb des Formendurchmessers; eiserne in Laufkarren hängende Töpfe dienen zur Aufnahme der Schlacke derart, dass dieselbe aus einem grösseren, mitgerissenen Bleistein zurückhaltenden Topfe in einen kleineren überläuft. Die Beschickungsmassen werden schichtenweise mit Kippwagen aufgegeben, welche mit Ausnahme des Kalksteins mittels Kolbenaufzuges auf den Gichtboden gehoben werden. — Die Beschickung besteht aus 100 Th. Röstgut, 5 Ofenbruch, 35 Eisenfrischschlacken, 15 rohem Spatheisenstein, 45 Kalkstein, 10 eigenen Bleischlacken und 25 Koks. Von den 9 Schachtöfen sind durchgängig nur 4 im Betriebe, welche zusammen 282 t Beschickung durchsetzen und 73 t Werkblei in 24 Stunden liefern. Hält die täglich mit Borax, Soda und etwas Weinstein im eisernen Tiegel probirte Schlacke über 0,7 Proc. Blei, so geht sie ins Schmelzen zurück.

In Pribram werden die gerösteten Erze in Rundöfen verschmolzen. Das 1,5 m weite Gestell ist aus gusseisernen, von Wasser durchflossenen Kästen zusammengesetzt. Der Gebläsewind wird durch 3 cm weite Düsen eingeführt (Fig. 224). Die Schlacke wird durch eine Rinne abgelassen; das Blei tritt in einen gemauerten Tiegel, aus dem es zeitweilig in einen in der Hüttensohle sich befindenden Tiegel abgelassen wird (Arent's automatischer Stich). Der Ofenschacht wird in einem Blechmantel, auf einer gusseisernen Platte, welche von 6 gusseisernen Säulen getragen wird, aufgemauert, erweitert sich oben auf 2,2 m und ist der Kernschacht nur in seinem unteren Theile, 3 m hoch, aus feuerfesten, im oberen Theile aber, ebenso wie der ganze Rauchschacht, aus gewöhnlichen Ziegeln aufgeführt. Im Schachtmauerwerke sind Kanäle frei gelassen. — In dem über dem Schlackentische befindlichen Theile des Schachtes ist ein Kanal ausgespart, der mit einer über das Dach ragenden Esse in Verbindung steht und den Zweck hat, den beim Stechen sich entwickelnden Rauch abzusaugen. Die Gichtgase werden durch ein Blechrohr in wagrechte Flugstaubkammern geführt. Die Windpressung an den Oefen beträgt 25 bis 36 mm Quecksilber.

Fig. 224.



Zum Erzschmelzen bez. zu der sogen. ordinären Bleiarbeit wird das geröstete Erz mit den Zusätzen gemengt, indem man diese schichtenweise in folgender Reihenfolge mit Schubkarren aufläuft: Bleischlacke von der eigenen Arbeit, ungeröstete Ofenkrätze, geröstete Ofenkrätze, Gusseisen, Herd, Glätte, Abstrich und Herdabfälle vom Treiben, Abstrich vom Pattinsoniren, Abstrich vom Umschmelzen der Weichbleie, Tiegelabstrich vom Saigern, Abstrich und Glätte vom Raffiniren, arme Krätze, Kalkstein, Erz, Bleistein, Eisenfrischschlacke, Kalkspath oder Kalkstein, Schwefelkiesabbrände, alte Haldenschlacke und der Rest der Schlacken von der eigenen Erzeugung; es kommen beispielsweise bei 40 t Schlacken 25 t in die unterste und 15 t in die oberste Lage. Die Beschickung ist meist folgende:

100	hk	Erz,
100	„	eigene Bleischlacke,
20	„	alte Haldenschlacke,
5	„	Krätze vom Ofenaushauen,
5	„	geröstete Krätze,
1	„	arme „
10	„	Bleistein,
2	„	Abstrich vom Treiben,
4	„	„ „ Pattinsoniren
1	„	„ „ Weichbleiumschmelzen,
1	„	Tiegelabstrich vom Saigern,
14	„	reiche Glätte vom Treiben,
6	„	Herd, „ „
1	„	Herdabfälle, „ „
3	„	Gusseisen,
4	„	Kiesabbrände,
12	„	Kalkstein,
2	„	Kalkspath,
15	„	Eisenfrischschlacke,
306	hk	

Die gesammte Beschickung, zu welcher noch der Spurherd vom Treiben, der Herd und Test vom Feinbrennen zu rechnen sind, die aber wegen ihres bedeutenden Haltes an metallischem Silber unter Controle direct gegichtet werden, muss auf die Gicht gefördert werden. Der normale Satz beträgt 13 hk Beschickung, 150 k Koks und 4 hl Holzkohle, oder 120 k Koks und 6 hl Holzkohle; normal werden 24 Sätze in 24 Stunden gemacht. Gearbeitet wird direct auf arme Schlacken.

Als Producte des Schmelzens erhält man: Werkblei, Bleistein, Schlacke und nach dem Ausblasen des Ofens nach vollendeter Ofenreise, welche bis zu 4 Monaten dauert, noch Flugstaub, Ofenkrätze, arme Krätze und Ofengestübe.

Das Werkblei, welches mit einem Durchschnittshalt von 0,468 Proc. Ag fällt und neben Bi, As, Sb, Cu, Fe, Ni, Zn, S auch über 0,1 Proc. Kupfer hält, kommt sämmtlich zum Saigern; nur ein geringer Theil kam im Laufe des Jahres ausnahmsweise direct zum Pattinsoniren und Abtreiben. Der Bleistein, mit durchschnittlich 0,118 Proc. Ag, 14 Proc. Pb und 1,8 Proc. Cu kommt zur Röstung in den Stadeln und wird dem Erzschmelzen zurückgegeben.

Die Schlacke, mit welcher auch der Bleistein fällt, wird in gusseiserne, nach unten zu kegelförmige Töpfe abgelassen und nach dem Ausklauben des Bleisteines geschlägelt; die oberen Theile des Schlackenkegels werden auf Silber und Blei probirt und bei einem Bleihalte unter 2 Proc. und einem Silberhalte unter 0,0025 Proc. abgesetzt, sonst aber repetirt. Die unteren Partien der Schlackenstücke werden stets zur Arbeit zurückgegeben. Die Schlacke findet auch noch Verwendung zur Anfertigung von Schlackenziegeln, die nach Bedarf erzeugt werden. Die Bleischlacke, wie sie aus dem Ofen erhalten wird, lässt sich nicht direct zu regelmässigen Formen verarbeiten, da sie nach dem Erkalten zerfällt; man muss ihr Bindemittel beimischen, die um so besser sind, je scharfkantiger sie sind. Als solche kann man Ziegelstücke, Aschenschlacke u. dgl. gebrauchen. Für die bis jetzt erzeugten Ziegel wurden alte Haldenschlacken als Bindemittel verwendet.

Der Flussstaub enthält 0,041 Proc. Silber, 35 Proc. Blei und nebst anderen Bestandtheilen 2 Proc. Cadmium. Dieser wird, wie überhaupt aller Flugstaub, in das rohe Erz eingemischt. Die Ofenkrätze oder der Ofenbruch, welche man nach dem Aushauen des Ofens erhält, hat 0,078 Proc. Silber und 36 Proc. Blei bei einem Zinkgehalt bis zu 23 Proc. und einem Eisenhalt von durchschnittlich etwa 12 Proc. Sie wird, nachdem sie im Stadel in 2 Feuern geröstet wurde, wieder zum Schmelzen zurückgegeben. (J. 1890, 385.)

Der Röstsaigerungsprocess wird besonders in England in Flammöfen ausgeführt. Gewöhnlich werden jedesmal 800 k Bleischliche eingetragen und in einer Zeit von 6 bis 7 Stunden verarbeitet. Der Aufwand an Steinkohle beträgt ungefähr die Hälfte der Erze. Das Erz wird gleichmässig über den Herd ausgebreitet, dann verschliesst man die Thüren des Ofens, damit dieser allmählich sich erwärme. Nach 2 Stunden öffnet man wieder, bis der den Ofen erfüllende Rauch verschwunden ist, schliesst aufs Neue und gibt ein starkes Feuer. Später werden die Thüren zum zweiten Male geöffnet und das Erz abwechselnd durch die eine und die andere Seitenöffnung des Ofens umgerührt. Die Masse wird nun teigig und das Blei rinnt von allen Seiten ab. Man setzt die Arbeit des Umrührens etwa eine Stunde lang fort und dann fängt die Masse an, in einen fast flüssigen Zustand überzugehen. Diese Neigung zum Flüssigwerden befördert man durch Zusätze von Flussspath. Sobald sie vollkommen dünnflüssig ist, lässt man die oberste Schlacke abfliessen und bringt sie durch Begiessen mit Wasser zum Erstarren. Man nennt sie weisse Schlacke; sie enthält oft bis zu 22 Proc. schwefelsaures Blei. Durch die mittlere Thür wird dann Steinkohlenklein geworfen, um die auf dem Metalle zurückgebliebene zähflüssige und noch reichhaltige Schlacke zum Erstarren zu bringen. Zuletzt wird die Stichöffnung aufgemacht und das Blei in den Stichtiegel abgestochen. (Vgl. J. 1888, 338; 1898, 198.)

Flugstaub[1]). Der Absatz von Flugstaub ist abhängig von der Temperatur der Gase und der Grösse der Wandflächen. Dem entsprechend nimmt die Ablagerung in den oberen Kammerabtheilungen rascher ab als in den unteren. Der Gehalt des Flugstaubes an Silber, Zink und Antimon ist am grössten in der Nähe des Ofens und nimmt mit der Länge der Kanäle ab. Entnommene Proben enthielten 60,5 bis 67 Proc. Blei, 3,2 bis 4,2 Proc. Zink, 0,003 Proc. Silber, 14,1 bis 14,8 Proc. Schwefelsäure, 5,4 bis 6,2 Proc. Schwefel, 1 bis 2,1 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 5,8 bis 8 Proc. Kohle, 0,3 bis 0,4 Proc. Antimon, 0,16 bis 0,24 Proc. Arsen und 0,6 bis 4,1 Proc. Kalk. Es hat sich ferner gezeigt, dass die in den Rauchkanälen als Flugstaub sich ablagernden Metallmengen in gleichem Verhältniss stehen zur Quadratfläche der Kanalwandungen. Man empfiehlt daher parallel der Zugrichtung in den Flugstaubkammern Bleche u. dgl. aufzuhängen. Schlösser will statt dessen Kühlröhren, Walker Elektricität anwenden; letzteres Verfahren hat sich nicht bewährt.

1) J. 1884, 224; 1885, 143; 1886, 176 und 180; 1887, 414; 1888, 336.

Werkblei. Das gewonnene Werkblei enthält Silber, Kupfer, Antimon u. s. w. Um das Silber aus demselben abzuscheiden, unterwirft man das Werkblei der Entsilberung (S. 266). Die durch den Treibprocess entstandene Bleiglätte wird entweder als solche verwerthet oder zu metallischem Blei reducirt. Die Zusammensetzung verschiedener Freiberger Bleisorten ergibt sich aus nachstehenden Analysen von Reich.

	Rohes Werkblei	Raffinirtes Blei	Hartblei	Antimonblei	
				Muldener Hütte	Halsbr. Hütte
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	—	—	—

Elektrische Bleigewinnung[1]). Das Verfahren von Blas und Miest gründet sich darauf, dass die natürlichen Schwefelverbindungen den elektrischen Strom leiten[2]), wenn sie unter Anwendung von Wärme zu Platten gepresst werden. Zu diesem Zwecke werden Zinkblende, Bleiglanz u. dgl. bis auf etwa 5 mm Korngrösse zerkleinert, in Metallformen unter einem Drucke von 100 Atm. zu Platten gepresst, in einem Ofen auf etwa 600° erhitzt, nach dem Herausnehmen nochmals gepresst und nun rasch abgekühlt, um das Entleeren zu erleichtern. Die so erhaltenen Platten von Bleiglanz werden dann als Anoden in ein Bad von Bleinitrat gehängt. Chemische Arbeit ist hier wenig zu leisten, da nach

$$Pb(NO_3)_2 + PbS = Pb(NO_3)_2 + Pb + S$$

die am negativen Pole zur Zerlegung des Bleinitrates erforderliche Arbeit am positiven wieder ausgeglichen wird, so dass nur die zur Zerlegung des Schwefelbleies, somit für 1 k Blei 18328 : 207 = 89 w entsprechende chemische Arbeit erforderlich ist. Rechnet man wegen Widerstand, Wanderung der Ionen u. dgl. aber auch nur 30 Proc. Ausnutzung der Maschinenkraft, so würde man für 1 Pf. stündlich 2 k Blei und die entsprechende Menge Schwefel erhalten. Praktische Anwendung hat das Verfahren noch nicht gefunden. Dasselbe gilt von dem Vorschlage von Lorenz (J. 1895), welcher geschmolzenes Chlorblei elektrolytisch zerlegen will; ähnlich Hornig (J. 1896).

Die Raffinirung des Bleies durch Elektrolyse nach Keith wurde von der Electrometal Refining Company in Newyork eingeführt. In jeden der 30 1 m hohen und 1,83 m weiten Bottiche tauchen als Kathoden 13 aus dünnem Messingblech hergestellte Cylinder, 5 cm von einander concentrisch angeordnet, so dass sie 0,61 bis 1,83 m Durchmesser haben, 0,6 m tief ein. Das in einem Flammofen geschmolzene Rohblei wird auf einem runden drehbaren Gestelle in 12 Formen gegossen, welche 61 cm lange, 15 cm breite und 3 mm dicke Platten für die Anoden liefern. Die Lösung von schwefelsaurem Blei und essigsaurem Natrium wird durch unter den Bottichen liegende hölzerne Röhren von unten ununterbrochen in die Bottiche eingepresst, während sie oben wieder abfliesst, um in einem Behälter mit Dampfschlangen auf etwa 38° erwärmt und dann den Bottichen wieder zugeführt zu werden, so dass sie sich in einem fortwährenden Kreislaufe befindet. Das in den die Anoden umgebenden Mousselinsäcken mit Arsen, Antimon u. dgl. zurückbleibende Silber wird mit Salpeter und Soda geschmolzen. Das Blei hatte vor und nach dieser Behandlung folgende Zusammensetzung:

1) J. 1879, 252; 1882, 155; 1883, 189 u. 1304; 1884, 181, 1324.

2) Nach Hittorf sind die Schwefelmetalle, welche aus ihren Lösungen schwarz gefällt werden, in natürlichem Zustande gute Leiter; die sogen. Blenden leiten nicht. Nach Versuchen von Kiliani sind von den Erzen gute Leiter: Zinnstein, Silberglaserz, Rothgiltigerz, Bleiglanz, Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies, die schwefelhaltigen Kobalt- und Nickelerze, Schwefelkies; nicht oder schlecht leiten: Grauspiessglaserz, Zinnkies, Weissbleierz, Rothkupfererz, Malachit, Lasur, Fahlerze, Zinkblende, Galmei. Gute Leiter können direct als Anoden verwendet werden, die schlecht oder gar nicht leitenden Erze werden nur durch secundäre Processe gelöst.

	Rohblei	Raffinirt
Blei	96,36	99,9
Silber	0,554	0,00007
Kupfer	0,315	0
Antimon	1,070	Spur
Arsen	1,22	Spur
Zink und Eisen	0,489	0

Unter Aufwand von 12 Pf. werden in 48 Holzkästen mit je 50 etwa 16 k schweren Platten in 24 Stunden 10 t Blei raffinirt, somit, wenn 1 Pf. stündlich 1,75 k Kohlen erfordert, für 1 t Blei 67,1 k Kohle. (Vgl. S. 281.)

Eigenschaften. Das Blei hat eine eigenthümlich lichtgraue Farbe und zeigt auf der Bruchfläche ein gleichartiges geschmolzenes Ansehen, doch erhält man es bei gewissen metallurgischen Arbeiten krystallisirt in Formen des Tesseralsystems (Verbindung von Würfel und Oktaëder), so z. B. beim Pattinsoniren. Das Blei zeichnet sich durch Weichheit und Biegsamkeit aus, daher es einen ziemlich hohen Grad von Dehnbarkeit, aber nur geringe absolute Festigkeit besitzt. Frisch geschnitten zeigt es Glanz, der aber an der Luft sich bald verliert. An den Händen, auf Papier und auf leinenen Zeugen färbt es stark ab. Das spec. Gewicht des raffinirten und pattinsonirten Bleies = 11,370, das des gegossenen 11,352 und des gewalzten 11,358. Das Blei gehört zu den leichtflüssigen Metallen (S. 156), es erstarrt ruhig und mit eingesenkter Oberfläche. Bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt, wird es spröde und bricht durch Hämmern in Stücke. Erwärmtes Blei lässt sich zu Röhren pressen.

Anwendung. Man benutzt es in der Form von gewalzten Platten, zu Pfannen für Schwefelsäure, Vitriol und Alaun, zu Bleikammern der Schwefelsäurefabriken, ferner zu Wasser- und Gasleitungsröhren, Retorten, zu Legirungen, bei hüttenmännischen Processen zum Ausbringen einiger Metalle, wie des Silbers und Goldes, zur Darstellung des Bleizuckers, der Mennige, des Bleiweisses und anderer Bleipräparate.

Zur Herstellung von Flintenschrot versetzt man das Blei mit 0,3 bis 0,8 Proc. Arsen und lässt es, geschmolzen, durch ein Sieb aus grosser Höhe in Wasser fallen, welches etwas Schwefelnatrium enthält, um durch Bildung eines dünnen Ueberzugs von Schwefelblei die Oxydation der Schrotkörner an der Luft zu verhindern.

Von den Legirungen des Bleies sind zu erwähnen das Schnellloth der Klempner (gleiche Theile Blei und Zinn), die Legirung zu Orgelpfeifen (96 Th. Blei und 4 Th. Zinn), das Zapfenlagermetall (*antifriction metal;* 4 Th. Zinn, $5^1/_2$ Th. Blei und 1 Th. Antimon), das Hartblei (eine Legirung von Blei mit Antimon), die Legirung zu Schiffsnägeln (3 Th. Zinn, 2 Th. Blei, 1 Th. Antimon), das Calain der Chinesen, aus welchem die Folien zum Ausfüttern der Theekisten verfertigt werden (126 Th. Blei, 17,5 Th. Zinn, 1,25 Th. Kupfer und eine Spur Zink); andere Legirungen zu Lettern und zu der Chemitypie siehe unter Antimon.

Statistik. Deutschland lieferte 1862 nur 35390 t Blei, 1882 bereits 97023 t, im Jahre 1897 aber 118881 t Blockblei im Werthe von 29 Millionen Mark (J. 1898, 225). Die ganze Erde lieferte 1862 rund 224000 t, 1882 schon 430000 t Blei; dann (abgerundet):

Länder	1888	1890	1892	1894	1895	1896	1897
Deutschland	97 000	101 000	98 000	101 000	111 000	113 800	118 900
Spanien	129 200	140 300	153 300	159 300	154 000	165 000	169 000
Grossbritannien	50 000	48 500	42 800	39 700	45 500	57 200	60 000
Oesterreich	8 000	8 300	7 300	7 600	8 100	9 800	9 300
Ungarn	2 000	1 200	2 300	2 100	2 300	1 900	1 800
Italien	17 000	17 700	22 000	19 600	20 000	20 800	20 500
Belgien	11 000	9 600	10 100	13 500	14 700	15 300	14 800
Frankreich	6 500	4 600	8 800	8 800	7 600	8 200	9 000
Griechenland	14 500	14 200	14 400	12 700	17 000	13 200	15 600
Andere Länder Europas	2 000	2 000	2 500	4 000	4 000	4 000	4 000
Ver. Staaten von Nordamerika	138 200	129 300	166 200	146 400	142 700	158 600	176 500
Mexico	30 100	22 300	47 500	57 000	68 000	63 000	70 000
Canada	—	—	—	—	5 000	11 000	18 000
Australien	19 000	40 500	54 000	50 000	38 000	30 000	22 000
Zusammen	524 500	539 500	629 200	621 700	637 900	671 800	709 400

Innerhalb 35 Jahren hat sich demnach die Bleiproduction verdreifacht.

Silber.

Vorkommen. Das Silber[1]) kommt in der Natur theils gediegen (meist goldhaltig), theils verbunden vor. Die am häufigsten vorkommenden Silbererze sind: Das Silberglaserz oder der Silberglanz, Ag_2S, das Dunkel-Rothgültigerz, Ag_3SbS_3, das lichte Rothgültigerz, Ag_3AsS_3, der Miargyrit, $Ag_2Sb_2S_4$, das Sprödglaserz ($6Ag_2S + Sb_2S_3$), der Polybasit [$(Ag_2S, Cu_2S)_9, Sb_2S_3$], und das Weissgültigerz [$(FeS, ZnS, Cu_2S)_4, Sb_2S_3 + (PbS, Ag_2S)_4, Sb_2S_3$]. Als Chlorsilber, Silberhornerz, $AgCl_2$, findet sich das Silber im Staate Utah. Häufig kommt das Silber im Bleiglanz vor, dessen Silbergehalt gewöhnlich zwischen 0,01 bis 0,03 Proc. schwankt, zuweilen 0,5, selten 1 Proc. erreicht; im Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz mit 0,020 bis 1,1 Proc. Silbergehalt, in den kupferhaltigen Pyriten (aus deren Abbränden Silber und Kupfer gewonnen wird), in Fahlerzen und auch in Zinkblende, Galmei u. s. w.

Gewinnung. Nur sehr wenige Silbererze lohnen unmittelbares Schmelzen; weitaus das meiste Silber wird gewonnen durch:

1. Herstellung von silberhaltigem Blei und Ausscheidung aus demselben;
2. Amalgamation;
3. Ueberführen in lösliche Verbindungen und Fällen aus den erhaltenen wässerigen Lösungen.

1. Gewinnung des Silbers mittels Blei. Beim Schmelzen von Silberglanz mit Blei wird Silber abgeschieden:

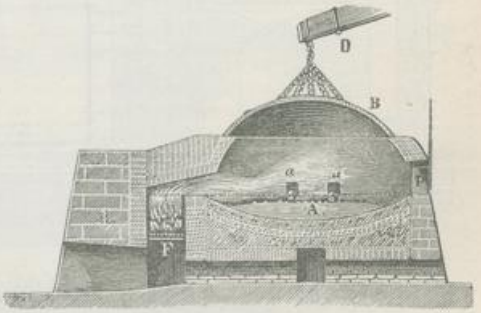
$$Ag_2S + Pb = 2\,Ag + PbS \text{ und}$$
$$Ag_2S + 2PbO = 2\,AgPb + SO_2.$$

Man erhält silberhaltiges Blei, und einen Stein aus Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen u. s. w. Für die Bleiarbeit werden eigentliche Silbererze, geröstete kiesige Erze, silberhaltige Kupfer- und Bleierze in geröstetem oder ungeröstetem Zustande, gerösteter silberhaltiger Scherbenkobalt u. s. w. verwendet, indem die zu entsilbernden Stoffe mit geschmolzenem Blei behandelt werden. Es entsteht ebenso wie beim Zugutemachen von silberhaltigem Bleiglanz (vgl. S. 257) silberhaltiges Werkblei.

Die Entsilberung des Werkbleies kann geschehen 1) auf dem Treibherde, 2) durch Pattinsoniren, 3) vermittels Zink (Parkesiren) und 4) elektrolytisch.

Das Treiben (oder Abtreiben) auf Treibherden beruht darauf, dass das leicht oxydirbare Blei von den nicht oder nur schwer oxydirbaren Metallen durch einfache oxydirende Schmelzung abgeschieden wird, wobei das entstehende Bleioxyd abfliesst. Die dadurch sich stets erneuernde Oberfläche des Metallbades wird so lange oxydirt, als die Metalllegirung noch Blei enthält, bis zuletzt das Silber zurückbleibt.

Fig. 225.



Der alte Treibherd ist ein runder Gebläse-Flammofen mit einer angebauten Feuerung F (Fig. 225); der Herd A ist mit einer aus Blech gefertigten und inwendig mit feuerfestem Thon ausgeschlagenen Haube B bedeckt, welche durch die Vorrichtung D aufgehoben und niedergelassen werden kann. Der Herd wird aus Kalkmergel geschlagen, in der Mitte befindet sich eine Vertiefung zum

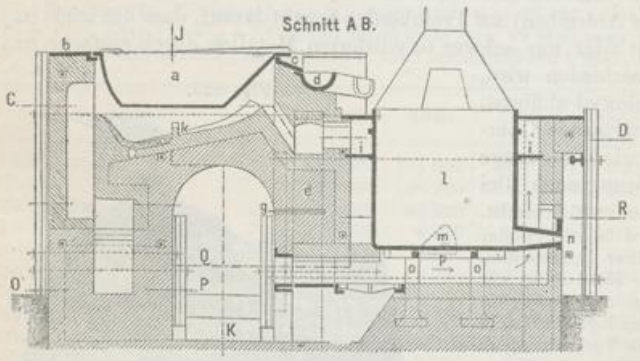
1) Silber soll im J. 1300 v. Chr. von Aeacus entdeckt sein. Plinius gibt folgende Silberprobe: Legt man Silberstückchen auf eine glühende eiserne Schaufel, so hält das Silber Probe, welches weiss bleibt. Minderwerthig ist das, welches röthliche, werthlos das, welches schwarze Farbe annimmt. Polirtes Silber wird dadurch erprobt, dass auf ihm die durch menschlichen Hauch hervorgebrachte Schweisswolke sofort verschwindet.

Ansammeln des Silbers. Die gebildete Glätte fliesst seitlich ab. Das Blechloch (Schürloch) *P* dient zum Eintragen der Herdmasse und der Werke. Die Formen des Gebläses münden bei *a*. Die Treibarbeit wird bei gesteigerter Temperatur so lange fortgesetzt, bis sich das auf dem Herde zurückgebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleiglätte überzieht, die ebenso schnell zu verschwinden scheint, als sie entsteht. Das Entstehen und Verschwinden des Häutchens gibt sich durch ein Farbenspiel, das Blicken des Silbers, zu erkennen. Sobald dieses wahrgenommen wird, hört man mit dem Feuern auf, kühlt das Blicksilber durch Besprengen mit Wasser und hebt es aus dem Ofen. Das abfliessende flüssige Bleioxyd erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse von gelber oder röthlich gelber Farbe, Bleiglätte oder Silberglätte. (Vgl. S. 269.) Das Verfahren wird nur noch wenig angewendet.

Das Pattinsoniren. Das von Pattinson (1833) angegebene Verfahren gründet sich auf die Erscheinung, dass, wenn man eine hinreichende Menge von silberhaltigem Blei in einem eisernen Kessel einschmilzt und die flüssige Masse gleichmässig sich abkühlen lässt, in derselben sich kleine Krystalle (Oktaëder) bilden, welche weit ärmer an Silber sind als die ursprüngliche Legirung, während in dem flüssig gebliebenen Theile das Silber zurückbleibt. Schmilzt man diese Krystalle und verfährt auf gleiche Art, so bilden sich von Neuem Krystalle, die abermals silberärmer sind als die früheren. Die ersten Anschüsse sind die silberärmsten, die späteren werden immer silberreicher. Das einer Reihe derartiger Trennungen unterworfene Blei ist nach Beendigung der Arbeit in einen kleinen und reichen Theil, Reichblei (mit 0,5 bis 1,5 Proc. Silber) und einen grössern, sehr silberarmen Theil, Armblei (mit 0,001 bis 0,003 Proc. Silber) getrennt worden. Als Grenze, bis zu welcher die Anreicherung des Silbers im Blei durch das Pattinsoniren fortgesetzt werden kann, sind 2,5 Proc. Silber im Blei anzunehmen.

Auf der Hütte zu Pribram (S. 261) dienen zum Pattinsoniren nach dem Pattinson-Rozan-Verfahren unter Zuhilfenahme von Wasserdampf gusseiserne Pfannen *a* (Fig. 226 bis 229) von 7 t Fassungsraum, welche auf einem gusseisernen Rahmen *b* aufliegen, mittels eines Krahnes über den vorderen Rand *c* des Rahmens gehoben und entleert werden können. Das Blei fliesst in gusseiserne Rinnen *d* und aus diesen durch bei jedesmaligem Ausgiessen vorgelegte Blechrinnen in den Kessel *l*. Die Heizung der Pfannen geschieht derart, dass die Pfanne am Boden und an den Seiten von der Flamme umspült wird; die Heizgase können entweder direct durch einen Kanal *e* abgeleitet, oder aber um den oberen Theil des Krystallisirkessels in den Kanal *f* abgeführt werden, wozu man nur die Schieber *g*, *h* entsprechend zu stellen braucht. Dieser Theil des um den Krystallisirkessel führenden Kanals ist von dem unteren Theile desselben durch einen aus einzelnen Segmenten zusammengestellten gusseisernen Ring *i* getrennt. — Die Sohle unterhalb der Pfanne ist muldenförmig gemauert und auf derselben eine kleine in der Mitte offene Zwischenmauer *k* aufgeführt, welche die Flamme besser an den Boden der Pfanne andrücken soll. Ein Theil der Sohle ist mit Gestübe

Fig. 226.



ausgestampft und führt von dessen tiefstem Punkte ein kleiner Kanal nach aussen, damit bei eintretender Bleilässigkeit der Pfanne das durchgehende Blei nicht in das Mauerwerk eindringt. Der 20 t fassende Krystallisirkessel *l* ist ebenfalls aus Gusseisen, dreiarmig; die zwei gegenüberstehenden Arme *m* dienen zum Auslassen des Kesselinhaltes, der dritte Arm *n* ist zur Dampfeinleitung bestimmt. Der Kessel sitzt auf einem von vier gusseisernen Füssen *o* getragenen gusseisernen Kreuze *p*. Die Heizung des Kessels ist so eingerichtet, dass die Flamme zuerst den Boden des Kessels bestreicht, nach der Seite sich wendet, dann den Kessel nach oben zu umspült, durch eine Mauerzunge *q* gestaut wird und in einen lothrechten Kanal *r*

Fig. 227.

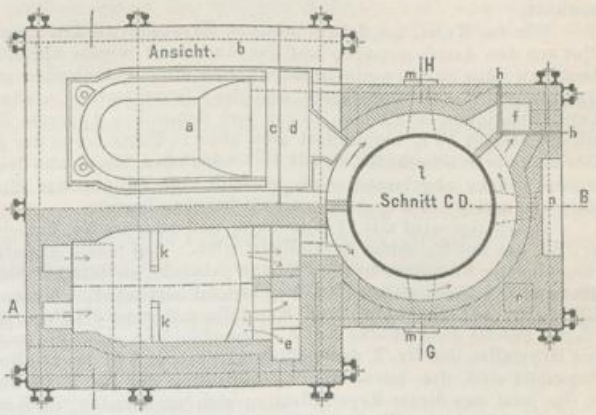


Fig. 228.

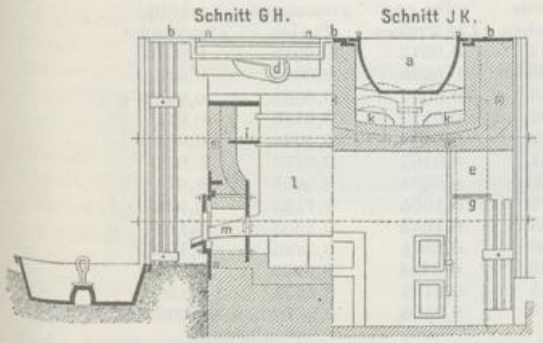
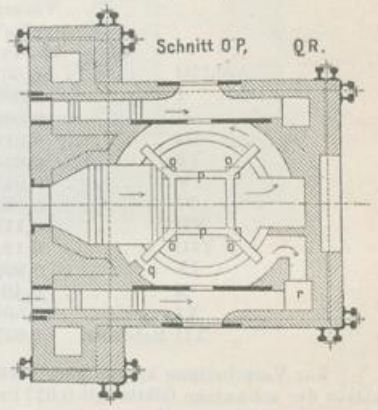


Fig. 229.



abfällt. Die Auslassarme des Kessels können auch geheizt werden, wozu die zwei Seitenfeuerungen dienen. In den Auslassarmen sind zum Zurückhalten der Krystalle gusseiserne Siebe angebracht, welche durch schmiedeiserne Stutzen gehalten werden. Vor den Auslassarmen befinden sich je zwei gusseiserne, in die Hüttensohle eingesenkte Schüsseln (Fig. 228).

Nach dem Einschmelzen des Bleies wird der Kessel gefüllt, durch einige Minuten Dampf gegeben, abgestellt, der Abstrich abgehoben, wieder Dampf gegeben und mit der Krystallisation begonnen. Diese besteht darin, dass der Arbeiter bei zugemachter Haube, von der Bühne aus, durch Auf- und Zumachen des Hahnes im Wasserrohr, Wasser in den Kessel einspritzen lässt, nach Verlauf einiger Minuten, bei stetem Dampfzutritt und abgestelltem Wasserzufluss, die an den Kesselrand und an die Haube geschleuderten Bleitheilchen in den Kessel zurückstösst, dann wieder Wasser einspritzt, die Ränder zurückstösst, und in dieser Art weiter arbeitet, bis der Dampf, der bei richtig zusammengestellter Einströmung das Bleibad in ganz gleichmässiger

Wallung erhält, kaum mehr noch ein Aufwallen bewirkt, so dass man annehmen kann, dass $^2/_3$ des Kesselinhaltes in Krystallen sich abgeschieden haben und $^1/_3$ als Lauge geblieben ist. Nach Abstellen des Dampfes wird die Lauge durch die Kesselarme, welche man gleich bei Beginn der Krystallisation zu heizen angefangen hat, dadurch, dass man die auf dem Kesselroste vorhandene Glut auf die Kesselarmroste überträgt, in die vor dem Apparate befindlichen Schüsseln abgelassen. In das flüssige Blei werden 2 schmiedeiserne Anker eingesenkt (Fig. 228) und die Stücke nach dem Erstarren mittels des Krahnes ausgehoben und zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt.

Die im Kessel zurückgebliebenen Krystalle werden nun eingeschmolzen, wozu man die Glut aus den Armfeuerungen auf den Kesselrost wieder überträgt, und nach dem Einschmelzen derselben, die mittlerweile in der Pfanne eingeschmolzenen zwei Stücke von entsprechendem Halte in den Kessel eingelassen und die Krystallisation wieder begonnen. Durch fortgesetzte Krystallisationen erhält man in ein und demselben Apparate Reich- und Armblei. Die Kesselfüllung beträgt 19 t, vermindert sich aber in Fortsetzung der Arbeit durch den Abstrichfall, so dass man sie durchschnittlich mit 18 t annehmen kann, aus denen man 6 t Lauge bekommt, die in zwei Stücke abgelassen wird, weshalb eine Füllung der Einschmelzpfanne, wenn Zwischenbleie eingesetzt werden, stets aus zwei Stücken besteht.

Gearbeitet wird mit 11 Nummern, und zwar ist Nr. I dasjenige Blei, welches auf Armblei, Nr. XI, das auf Reichblei krystallisirt wird. Auf jedem Apparate werden zu gleicher Zeit zwei verschiedene Nummern in die Pfannen gebracht, so dass beispielsweise, wenn im Kessel ein Blei mit rund 0,5 Proc. Silber (Nr. XI) krystallisirt wird, welches eine Lauge mit rund 0,9 Proc. Silber (Nr. XII, Reichblei) und Krystalle mit rund 0,3 Proc. Silber (Nr. X) gibt, in der einen Pfanne bereits zwei Stücke Nr. X eingeschmolzen sind, die nach dem Auslassen der Nr. XII zu den Krystallen der Nr. X nachgefüllt werden; und in der zweiten Pfanne zwei Stücke von Nr. IX eingesetzt sind, die, bevor die Krystallisation der Nr. X vorüber ist, eingeschmolzen sind und zu den jetzt aus dieser Krystallisation sich ergebenden, im Kessel zurückbleibenden Krystallen zugegeben werden. Die Entsilberung oder Anreicherung ersieht man aus folgenden Zahlen:

	Erste Versuchsreihe aus 125 Proben	zweite Versuchsreihe aus 124 Proben	Durchschnitt aus den gesammten Proben	Jahresdurchschnitt, abgerundet
Armblei	0,0014	0,0012	0,0013	0,0015
Nr. I	0,0026	0,0025	0,0025	0,003
„ II	0,0057	0,0059	0,0058	0,006
„ III	0,0126	0,0122	0,0125	0,011
„ IV	0,0253	0,0243	0,0248	0,022
„ V	0,0431	0,0403	0,0417	0,035
„ VI	0,0708	0,0684	0,0695	0,065
„ VII	0,1158	0,1085	0,1122	0,100
„ VIII	0,1947	0,1659	0,1803	0,140
„ IX	0,2990	0,2664	0,2826	0,190
„ X	0,4012	0,3784	0,3899	0,320
„ XI	0,5945	0,5122	0,5534	0,490
„ XII Reichblei .	1,0373	0,9366	0,9870	0,900

Zur Verarbeitung kommt gesaigertes Werkblei mit 0,501 Proc. Silber, Werkblei vom Verblasen der schwarzen Glätte mit 0,027 Proc. Silber und ausnahmsweise kam im Laufe des Jahres etwas Werkblei vom Erzschmelzen mit zum Pattinsoniren. — Man erhält als Endproducte: Reichblei, Armblei, Abstrich und Flugstaub. — Das Reichblei kommt zum Abtreiben, das Armblei wird raffinirt, der Abstrich wird dem Erzschmelzen zugegeben und der Flugstaub wird in das rohe Erz eingemischt. Dieser Flugstaub hält bei geringem Silberhalte (0,056 Proc.) 3,5 Proc. Kupfer. (Vgl. J. 1892, 232.)

Die vom Pattinsoniren fallenden Armbleie werden dem Raffiniren unterworfen. Nachdem die Mergelbrust neu hergestellt und der Stich frisch mit Mergel verschlossen wurde, wird Feuer gegeben und das Blei mittels Schaufel über die Walzen vor den Arbeitsthüren eingetragen. Nach dem Einschmelzen wird bei immer stärkerem Feuern der Abstrich über die Mergelbrust gezogen, dann Oberwind gegeben und die sich bildende Glätte mit eisernen kleinen Krücken, den sogenannten Glättehaken, durch eine in der Brust gerissene Gasse über einen gusseisernen Kasten abgelassen, diese dann mit einem Lehmstück geschlossen, und nachdem sich wieder Glätte gebildet hat, diese abermals abgelassen und dies so lange wiederholt, bis die abfliessende Glätte eine schöne gelbe Farbe bei gleichmässigem Gefüge zeigt. Der Wind wird hierauf abgestellt, der Rost ausgeräumt, das Blei mit Kohlenlösche bedeckt und durch etwa 5 Stunden

sich selbst überlassen, wobei es soweit abkühlt, dass es abgestochen werden kann, was in der früher angegebenen Art geschieht. Ein Einsatz beträgt 24 t. Es werden 2 oder 3 Einsätze nacheinander gemacht, derart, dass man des Morgens einsetzt und am nächsten Morgen das raffinirte Blei absticht, so dass in 24 Stunden der Einsatz verarbeitet ist. Zum Raffiniren kommt ausschliesslich Pattinsonarmblei und erhält man daraus raffinirtes Weichblei (welches noch zum Umschmelzen kommt), dann den ersten ordinären Abstrich, welcher zum Erzschmelzen zugegeben wird, den zweiten zinnhaltigen Abstrich, welcher auf Zinnblei verschmolzen wird, und Glätte, die zum Erzschmelzen geht. Das raffinirte Weichblei wird umgeschmolzen, wozu zwei gusseiserne Kessel von 4 t Fassungsraum dienen, aus denen das Blei mit Kellen ausgeschöpft wird.

Ein Theil der gesaigerten Erzbleie und das gesammte vom Pattinsoniren kommende Reichblei wird abgetrieben. Auf einem Fundamente von Ziegeln ist die gemauerte Sohle des Herdes aufgeführt, die aus einem System von Kanälen besteht, welche derart angeordnet sind, dass in zwei Längskanäle entsprechend viele Querkanäle münden, welche nach aussen bez. unten die mit Längsrippen versehenen durchlöcherten Ankerplatten führen. Die Seitenwände dieser Kanäle sind aus mit Mörtel gebundenem Mauerwerk, das sie nach oben abschliessende Pflaster ist ohne Mörtelverbindung hergestellt. Dieses Pflaster hat nach den 4 Seiten des Ofens ein Ansteigen und ist der Theil desselben, über welchen die Blickspur zu liegen kommt, am tiefsten gelegen und mit einer Eisenplatte bedeckt (Fig. 230 bis 233). In den Einfassungsmauern des

Fig. 230.

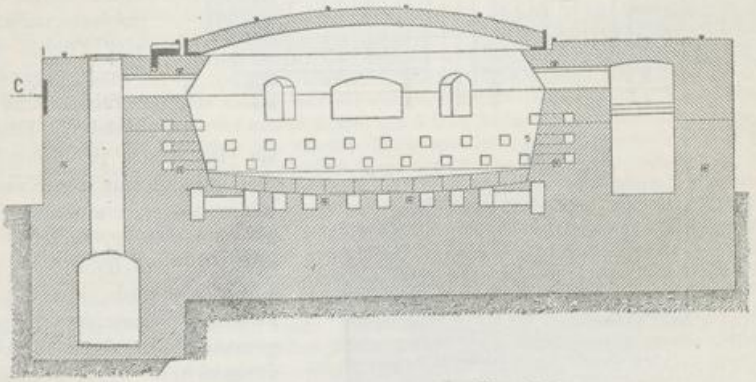
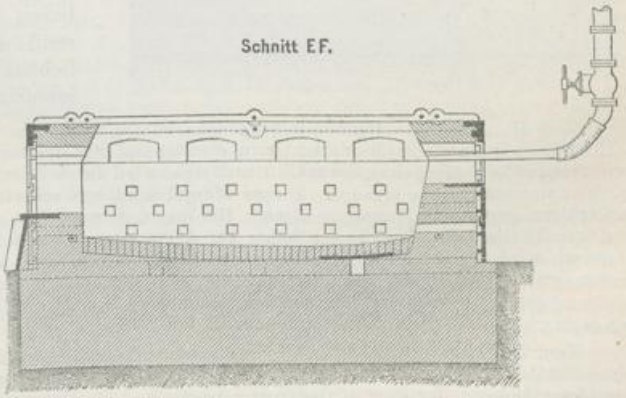


Fig. 231.



Herdes sind gleichfalls nach aussen mündende Kanäle angebracht. Zum Herde führen in der Rückwand drei überwölbte Oeffnungen, welche zum Kanneneinlegen dienen; nach geschehenem Blick dient die mittlere grösste Oeffnung nebst dem zugleich zum Herausnehmen des Blickes. In der Vorderwand des Ofens befindet sich die Ziehöffnung; diese kann durch

eine, in Führungsleisten, die auf den Verankerungsplatten angeschraubt sind, mittels eines Hebels bewegliche Thür geschlossen werden, so dass während des Oxydationsprocesses im Ofen sowohl, als auch während des Glätteablassens der Rauch aus dem Ofen nicht herausdringt; deshalb kann man diesen Herd, gegenüber den alten runden Herden (vgl. S. 265), bei welchen der ganze Rauch aus dem Ofen dringt, den geschlossenen nennen. Die Feuerung ist einseitig angebracht, in der Mitte durch eine Zwischenmauer getrennt; es werden fast ausschliesslich Querschlitzroste benützt, unter welche Wind geblasen wird. Durch vier Füchse wird die Flamme über den Herd geführt und durch gleich viel Füchse fällt sie lothrecht in einen Kanal, welcher sich mit den Kanälen der anderen Oefen zu einem Hauptkanal vereinigt, welcher in eine eigene, 38 m hohe Esse mündet. Der Ofenherd ist mit einem zwischen Eisenschienen gewölbten, gemauerten und mit Schrauben verankerten Hut geschlossen. Dieser wird durch einen fahrbaren Krahn gehoben und während des Herdschlagens, Herdhebens u. dgl. nach der Seite geschoben.

Fig. 232.

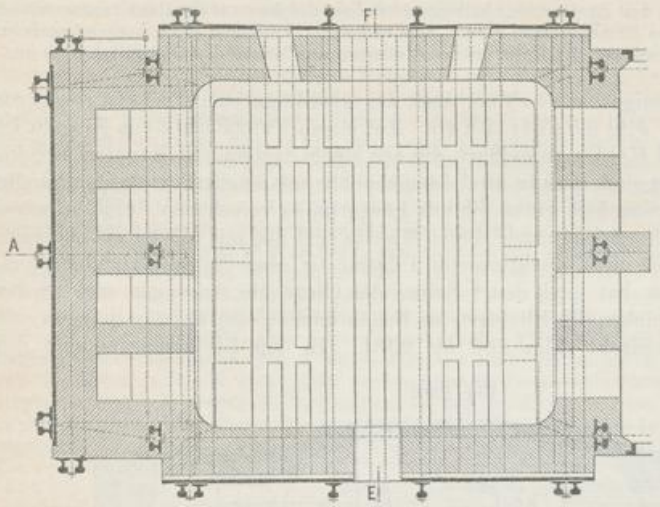
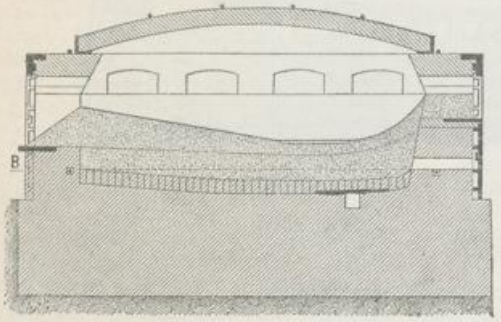


Fig. 233.



Auf die gemauerte Herdsohle wird eine untere Sohle aus Mergel ausgestampft, die für mehrmaliges Bleiauflegen bestimmt ist, und welche wieder die vor jedesmaligem Bleiauflegen zu erneuernde obere Mergelsohle trägt. Der Mergel wird durch Mischen von 90 Th. Kalkstein und 30 Th. weissem Lehm erzeugt. Dieser Mergel wird vor seiner Verwendung mit bereits gebrauchtem, sog. altem Mergel gemischt; für den unteren Boden nimmt man das Verhältniss zu gleichen Theilen, für den oberen Boden auf 4 Th. alten 3 Th. frischen Mergel; dieses feuchte Gemisch wird auf den Herd eingetragen und mit rechenartigen, mit breiten Zinken versehenen, warm gemachten Stampfern festgestampft. Der obere Boden bekommt eine allseitige, sorgfältige Neigung gegen die vor der Rückwand angebrachte Blickspur; die Ziehöffnung wird in der Vorderwand durch eine Mergelbrust geschlossen.

Zum Treiben nimmt man nicht raffinirte Bleie, es wird daher ohne Nachsatz getrieben. Nachdem der Mergelboden geschlagen und die Blickspur gemacht wurde, wird das Blei eingelegt, der Hut aufgesetzt, der Rost in Ordnung gebracht und bei Unterwind Feuer gegeben. Nach dem

Einschmelzen wird der Abstrich mit breiten eisernen Krücken über die Ofenbrust abgezogen, dann durch drei Kannen, die man in die Oeffnungen in der Rückwand einlegt, Oberwind gegeben, und die sich bildende schwarze Glätte durch eine in der Brust gerissene Gasse mit schmalen Krücken (Glättehaken) gezogen, auf die vor dem Ofen befindlichen Eisenplatten abfliessen gelassen und abgehoben. Nach der schwarzen Glätte bildet sich die lichte Glätte, welche gleichfalls auf die Platten abgelassen wird, während die dann sich bildende arme Glätte in Stückform dadurch gebracht wird, dass man an die vor dem Ofen befindliche gusseiserne Glättrinne eine schmiedeiserne Vorlage anschiebt und in diesen abgeschlossenen Raum die Glätte ablässt. — Nach dem Vollfüllen der Form und oberflächlichem Erstarren des Stückes wird die Blechvorlage entfernt und, um Explosionen zu vermeiden, das Stück angestochen; der ausfliessende Theil wird in untergestellten kleinen Wagen aufgefangen, dann werden beide Stücke in das Glättemagazin abgelaufen. Entsprechend der abnehmenden Tiefe des Bleibades werden die Kannen gesenkt.

Die mehrere Stunden vor beendetem Treiben sich bildende, silberhaltigere Glätte, reiche Glätte, wird abgesondert; das Treiben wird so weit fortgesetzt, bis sich nur mehr eine ganz unwesentliche Menge von Glätte bildet und endlich das Silber in der bekannten Art blickt. Nun wird der Wird abgestellt, und nachdem die Kannen herausgenommen sind, die Glättgase mit einem Lehmbatzen verschlossen, während durch die Ziehöffnung zwei schmiedeiserne Messer in das Metallbad eingesenkt werden, worauf der Blick mit Wasser abgekühlt wird. Die Messer werden dann ausgehoben, der Blick mit Stangen und Zange herausgezogen, abgelaufen, geputzt, gewogen und, nachdem man auf demselben das Gewicht ersichtlich gemacht hat, in der Silberkammer verwahrt. Mittlerweile wird der Treibofen geschlossen. Am nächsten Tage oder später wird der Herd gehoben, wobei die Silberkörner und Wurzeln sorgfältig ausgesucht werden; hierauf wird der obere Mergelboden abgeworfen und der Mergel gesiebt. Der Durchfall wird als alter Mergel zur Herderzeugung wieder benützt, der Rückfall aber gibt die sogenannten Herdabfälle. Ein Treiben dauert bei einem Einsatz von 228 hk einschliesslich des Herdvorbereitens 80 Stunden, und zwar dauert: das Mergelvorbereiten, Herdschlagen und Bleiauflegen am ersten Tage bis 2 Uhr Nachmittags; das Kohlenzulaufen, Anheizen und Einschmelzen bis 6 Uhr früh des zweiten Tages. Das Abstrichziehen ist um 12 Uhr Mittags, das Ziehen der schwarzen Glätte *a* um 6 Uhr Abends, das Ziehen der schwarzen Glätte *b* (lichte Glätte) um 9 Uhr Abends am zweiten Tage; das Ziehen der armen Glätte um 8 Uhr Abends am dritten Tage, das Treiben zwischen 2 bis 3 Uhr Nachmittag am vierten Tage beendet. Das Kanneneinlegen, Wechseln oder Tieferlegen derselben findet am zweiten Tage um 12 Uhr Mittags, zwischen 8 bis 9 Abends und 4 bis 5 Uhr früh; am dritten Tage zwischen 11 bis 12 Uhr Vormittags, 8 bis 3 Uhr Abends, 4 bis 5 Uhr früh und am vierten Tage um 12 Uhr Mittags statt. Bei diesem letzten Wechseln der Kannen werden statt der bis dahin in den drei Oeffnungen der Rückwand angebrachten drei Kannen, nur in die mittlere Oeffnung zwei Kannen eingelegt, die Seitenöffnungen aber verschlossen. Zum Treiben wird, und zwar auch während des Blickens, ausschliesslich Stein- oder Braunkohle verwendet.

Die Producte der Treibarbeit sind: Blicksilber, Abstrich, schwarze Glätte *a*, schwarze Glätte *b* (lichte Glätte), rothe und grüne Glätte (arme, Verschleissglätte), reiche Glätte, Herd, Herdabfälle, Spurherd und Flugstaub. Das Blicksilber hält 95 Proc. Feinsilber und kommt zum Raffiniren (Silberfeinbrennen). Diesem werden auch die aus dem Herde ausgesuchten Körner beigegeben. Der Abstrich, welcher neben 64 Proc. Pb und 0,206 Proc. Ag auch Arsen, Antimon, Zinn und Kupfer hält, wird dem Erzschmelzen zugegeben. Die schwarze Glätte *a*, welche neben 81 Proc. Blei Antimon 0,008 Proc Ag hält, kommt zum Verblasen. Die lichte Glätte, schwarze Glätte *b*, welche an Antimon ärmer ist (etwa 0,6 Proc. Sb), wird beim Erzschmelzen zugegeben. Die arme Glätte wird in rothe und grüne Glätte sortirt. Die Stücken zerfallen nach dem Abkühlen und werden die einzelnen Brocken, welche eine grünliche Farbe zeigen, ausgesucht, der Rest, welcher ein schuppiges Aussehen hat, wird in einer vollkommen geschlossenen Trommel über ein feines Sieb gesiebt. Der Durchfall davon, welcher jetzt eine schöne rothe Farbe zeigt, wird als rothe Glätte der Rückfall aber mit den früher ausgesuchten Stücken als grüne Glätte in den Handel gebracht.

Die reiche Glätte, welche mit 88 Proc. Pb und 0,023 Proc. Ag fällt, kommt zum Erzschmelzen zurück. Der Herd (nämlich derjenige Theil des oberen Mergelbodens, der sich mit den bleibenden Producten angesaugt hat) enthält, neben Blei und Silber vorwiegend kohlensauren Kalk und Thonerde, und wird gleichfalls nach sorgfältigem Aussuchen der Silberkörner dem Erzschmelzen zugegeben. — Unter Spurherd ist derjenige Theil des Herdes zu verstehen, welcher um und in der Blickspur sich beim Herdheben leicht mit der Kratze ablöst und der manchmal einzelne vom Blick abgebrochene Stücke Silber enthält und darum auch bei 74 Proc. Pb 2,620 Proc. Ag aufweist. Dieser kommt zum Erzschmelzen, wird aber aus Gründen der Sicherheit direct gegichtet. Die Herdabfälle mit 30 Proc. Pb und 0,057 Proc. Ag kommen gleichfalls zum Erz-

schmelzen. Der Flugstaub, welcher aus den zwischen den Oefen und der Esse liegenden Kanälen ausgehoben wird und dessen Menge im Verhältniss zum vertriebenen Quantum eine geringe ist (0,45 Proc.), hält bei 59 Proc. Pb nur 0,018 Proc. Ag und wird in das rohe Erz eingemischt und dem Rösten übergeben.

Das Feinbrennen oder Raffiniren des Silbers. Das Blicksilber, welches 95 Proc. Silber, den Rest Blei, etwas Wismuth und Spuren von Gold enthält, wird in einem Flammofen feingebrannt. Nachdem bei abgehobenem Hute der vom vorhergehenden Raffiniren zurückgebliebene Herd abgehoben und die obere Mergelsohle abgeworfen wurde, wird in der Form die neue hergestellt, an deren tiefstem Punkte eine kleine halbkugelförmige Spur gelassen wird, in welcher der Rest des Silbers, das sich nicht mehr ausschöpfen lässt, sich als sogenannter Silberkönig ansammelt. Auf diese Sohle wird das Blicksilber und der König vom letzten Feinbrennen eingetragen; hierauf wird der Hut herabgelassen, die Arbeitsthür zugemacht und Feuer gegeben. Nach dem Einschmelzen wird die Arbeitsthür aufgemacht, womit das eigentliche Raffiniren beginnt. Man streut auf das Silberbad, als sogenannten Test, Flugasche von den Dampfkesseln, welche die sich bildende Glätte nach einiger Zeit aufsaugt und dann abgezogen wird. Das Aufstreuen der Asche und Abziehen des vollzogenen Testes wird solange wiederholt, bis das Silberbad spiegelt. Zwischen dem Abziehen und Aufstreuen des nächsten Testes lässt man etwa 2 Minuten das Silberbad unbedeckt. Ist das Silber fein genug, was man an der glatten Oberfläche eines Probebarrens erkennt, so wird es mit Löffeln in gusseiserne Ingüsse ausgeschöpft. Die Barren werden im Wasser abgekühlt, dann später von der anhaftenden Glätte geputzt, gewogen und zur Einlösung an das Hauptmünzamt in Wien abgesendet. Der Feinhalt, welcher nach der Gay-Lussac'schen Probe aus dem mittleren Barren bestimmt wird, beträgt 995 bis 998. Der Goldhalt des Feinsilbers betrug nach einer Probe von 1887 nur 0,00615 Proc.

Als Producte des Silberraffinirens erhält man neben dem Feinsilber noch Test, Herd und reichen Mergel. Der Test sowohl als auch der Herd, welcher nach dem Abheben von dem anhaftenden Mergel (reichen Mergel) getrennt wird, werden dem Erzschmelzen übergeben, während der reiche Mergel in das rohe Erz eingemischt wird. Der Test hält etwa 3 Proc., der Herd 8 Proc. Wismuth.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink, wurde von Karsten (1841) vorgeschlagen und ist im J. 1850 von Parkes in den Betrieb eingeführt. Man trägt in einen eisernen Kessel Werkblei ein, versetzt dieses nach dem Schmelzen mit 5 Proc. geschmolzenen Zink und lässt das Gemisch nach gehörigem Umrühren so lange stehen, bis das Zink an der Oberfläche zu einem Kuchen erstarrt, den man abhebt u. U. abpresst (J. 1897, 287). Das Zink wird von dem Silber durch Destillation geschieden (vgl. J. 1887, 428). Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Rückstände heraus und treibt, nachdem man etwas Blei hinzugefügt hat, wie gewöhnlich auf dem Treibherde ab. Nach dem von Cordurié eingeführten Verfahren oxydirt man das Zink durch überhitzten Wasserdampf ($Zn + H_2O = ZnO + H_2$).

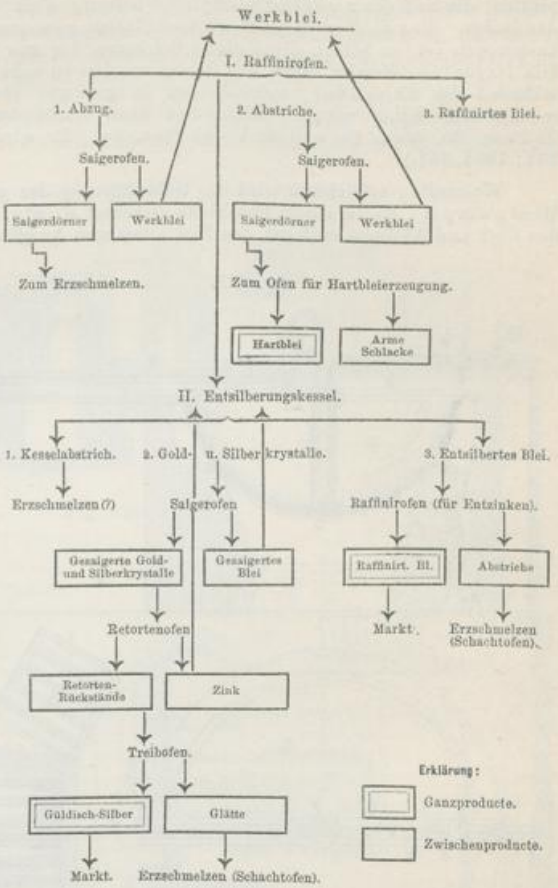
Für Zinkentsilberung in Amerika nach Parkes gibt Kroupa (J. 1895) folgenden Stammbaum: siehe Fig. 234.

Nach Versuchen von Rösing ist die Werkbleientsilberung durch Zink nicht durch eine grössere Verwandtschaft von Zink zum Silber bedingt, sondern durch die Abnahme der Verwandtschaft von Blei zu Silber mit zunehmendem Zinkgehalt. Wird Dampf in ein Gemenge von Blei und Zink bei einer den Schmelzpunkt nicht allzu sehr übersteigenden Temperatur eingeleitet, so bewirkt er lediglich eine bessere Mischung beider. Ist indessen die Hitze gross genug, so findet bekanntlich Zerlegung des Dampfes durch das Zink statt, und dieses wird in Folge einer Oxydation dem Blei wieder entzogen. Ist nun aber die Temperatur erheblich höher als im ersten Falle, dagegen nicht ganz hoch genug für eine lebhafte Oxydation des Zinks, so tritt auffallender Weise doch eine Trennung des Zinks vom Blei ein, ohne dass das erstere oxydirt wird; vielmehr bildet sich ein richtiger Zinkschaum mit etwa 3 Proc. Zink, aus welchem dieses wie aus dem Reichschaum im Retortenofen abdestillirt werden kann. Es lässt sich hierauf eine Wiedergewinnung von metallischem Zink aus dem zinkischen Armblei begründen. (Vgl. J. 1889, 312; 1896, 208.)

In Oker a. H. (vgl. S. 239) wird das Blei durch drei Zinkzusätze entsilbert, wobei der letzte Schaum repetirt wird. Das Raffiniren (Entzinken und Entabstreichen) des Armbleies geschieht durch Einleitung von Wasserdampf in die gefüllten Kessel, welche endlich mittels der Bleipumpe entleert werden. Den Zinkschaum verschmilzt man zusammen mit den reichen Rückständen im Hochofen auf Reichblei; neuerdings wird der Schaum destillirt. — Der im Saigerofen erhaltene Schlicker von 20 bis 25 Proc. Kupfergehalt wird mit Rammelsberger

Schwefelkiesen im Hochofen verschmolzen; man erhält neben etwas Speise Kupferstein und durch Verblasen derselben Granalienkupfer; das dabei fallende Werkblei muss seiner Verunreinigung halber zunächst weiter gereinigt werden, ehe es dem andern Werkblei beigegeben werden kann. — Das aus der Treibarbeit hervorgehende Blicksilber enthält 92 Proc. Silber und 0,85 Gold, welche in alter Weise getrennt werden, indem man das Rohsilber auf Testen unter der Muffel feinbrennt und die Silbergranalien in Porzellangefässen löst. Durch Elektrolytkupferabfälle fällt man aus dem Silbersulfat Cementsilber, während die entstandene Kupfervitriollauge in die Vitriolsiederei wandert; nachdem man das in den Porzellangefässen abgeschiedene Fällgold mit Schwefelsäure ausgekocht hat, wird es ebenso wie das Cementsilber zu Barren gegossen, deren Feingehalt beim Golde 986,5, beim Silber 997,5 beträgt. Dem Silber folgt ein Theil des in den Erzen enthaltenen Wismuths bis in die letzte Glätte und sogar bis in den beim Feinbrennen des Blicksilbers fallenden Testmergel. Diese 30 bis 40 Proc. Wismuth haltigen Producte werden zur Nutzbarmachung derselben an andere Werke verkauft. Jährlich erzeugen die Oker'schen Werke gegen 75 k Gold und 7500 k Silber, allerdings nicht allein aus dem Werkblei, sondern auch aus den übrigen Rammelsberger Erzen, zu denen sie auch gelegentlich und in nicht vorwaltender Masse fremde Schmelzgüter, vorzugsweise edelmetallhaltiges Rohkupfer oder Kupferstein hinzukaufen (J. 1895).

Fig. 234.



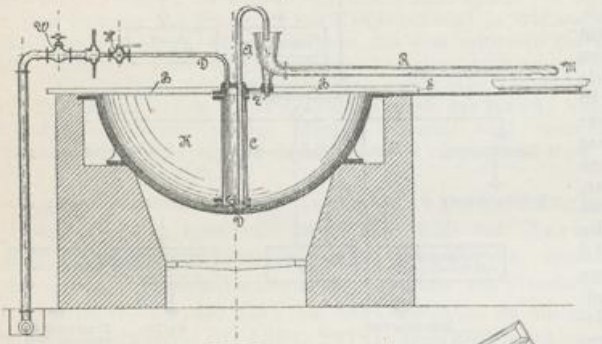
Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt empfiehlt das verwendete Zink mit 0,5 Proc. Aluminium zu versetzen. Es lässt sich das Verfahren hierdurch so abändern, dass man mit einem grossen Ueberschuss von Zink (ungefähr 6 Proc. von dem Gewicht des Silberbleies) arbeitet, welcher in das Metallbad eingerührt wird, sofort mit Silber beladen wieder daraus hervorkommt und wiederholt und so oft zur Entsilberung benutzt wird, bis es mit Silber gesättigt ist (J. 1892, 230). Hasse (J. 1895) empfiehlt Magnesium haltiges Zink.

In Hoboken bei Antwerpen bringt man die erhaltene Zinkaluminiumlegirung auf das Bleibad, wenn dasselbe die erforderliche Temperatur, die je nach dem Silbergehalte zwischen 400 bis 500° liegt, erreicht hat. Dann wird das Ganze umgerührt und erkalten gelassen. Das Zink geht, nachdem es das Silber aufgenommen hat, an die Oberfläche und wird dann abgehoben. Um das Silberzink von dem überschüssigen Blei zu befreien, wird es in einem gusseisernen, mit Abflussöffnung versehenen Kessel bei niedriger Temperatur gesaigert. Dann wird bis zur Rothglut erhitzt, um die Zinksilberlegirung zu schmelzen und um den letzten Rest Blei zu entfernen. Da das Silberzink auf dem Blei schwimmt, wird es abgenommen. Die Zinksilberlegirung besteht aus 20 bis 40 Proc. Silber, je nach dem Silbergehalte des Werkbleies, 5 Proc. Blei, 2 bis 4 Proc. Kupfer und 60 bis 70 Proc. Zink. Sie beträgt etwa 2 Proc. des verarbeiteten Werkbleies, während bei dem alten Processe 15 Proc. Zinkschaum von folgender Zusammensetzung fielen: 4 bis 6 Proc.

Ag, 70 bis 80 Proc. Pb, 0,5 Proc. Cu und 10 Proc. Zn. Die Zinksilberlegirung kann man mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandeln. Man erhält dann ein Zinksalz und Silberschlamm. Beim elektrolytischen Verfahren erhält man ein Zink von ausgezeichneter Reinheit. Als Elektrolyt dient eine Auflösung von Chlorzink in Chlormagnesium mit einem spec. Gewichte von 1,2 bis 1,27. Die Kathoden sind lothrechte kreisförmige Zinkplatten, die auf einer wagrechten Spindel befestigt sind. Diese dreht sich über der Oberfläche des Bades. Das Zink wird in Form von Platten gewonnen. Wenn das Zink aus den Anoden ausgezogen ist, so bilden diese einen Schlamm, der aus 75 Proc. Ag und 12 Proc. Pb besteht. Die Oxyde von Kupfer, Zink und Eisen werden in sehr verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, während das Chlorsilber, welches sich in geringen Mengen bildet, durch Eisenabfälle zu metallischem Silber reducirt wird, und dann erhält der zurückbleibende Schlamm ungefähr 15 Proc. Pb, etwas Cu und 80 bis 85 Proc. Ag. Er wird auf einem Teste raffinirt. (J. 1893, 234; 1894, 361.)

Wesentlich erleichtert wird die Ueberführung der grossen Bleimengen durch Rösing's Bleipumpe. Ist in einem Entsilberungskessel *K* (Fig. 235 und 236) das Werkblei entsilbert, das Zink und Antimon entfernt, das Blei somit zum Ausgiessen fertig, so wird die Bleipumpe in das Bleibad eingelassen, das Dampfrohr, an welchem sich der Dreiweghahn *H* befindet, mit der Dampfleitung verbunden und Absperrventil *W* und Hahn *H*, welcher vorher das Pumpeninnere mit der äusseren Luft verband, für den Dampfdurchgang geöffnet. Das Blei, welches, nachdem es das Kugelventil *V* gehoben, sich in der Pumpe so hoch gestellt hatte, wie im Kessel, wird nun durch den Dampfdruck, welcher das Kugelventil in seinen Sitz drückt, gezwungen, aus dem Steigrohr oben auszutreten; ein untergestelltes, um den Zapfen *Z* drehbares, oben mit einem Trichter versehenes Ausflussrohr *R* vermittelt die Verbindung mit den im Kreise aufgestellten Mulden *M*. Sperrt man den Dampf durch Drehung des Dreiweghahnes in seine anfängliche Stellung ab, sobald die ursprüngliche Füllung entfernt ist, und lässt man ihn wieder zutreten, wenn der innere Bleispiegel sich mit dem äusseren gleichgestellt hat, und fährt man mit solch abwechselndem Schliessen und Oeffnen fort, bis der Entsilberungskessel entleert ist, so hat man einen unterbrochenen Betrieb. Wenn man aber den Dampf ununterbrochen zutreten lässt, so findet ununterbrochener Betrieb statt.

Fig. 235.



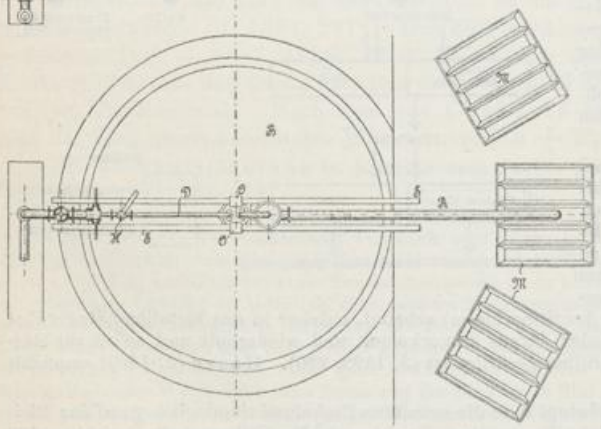


Fig. 236.

Sowie nämlich durch das Sinken der inneren Bleispiegels die untere Oeffnung des Steigrohres frei wird und somit der Dampf ungehinderten Austritt in die Luft findet, geht die Pressung im Innern der Vorrichtung nahezu auf den atmosphärischen Druck zurück; in Folge dessen vermag das im Entsilberungskessel befindliche Blei das Kugelventil zu heben und in die Pumpe einzutreten, allerdings nur so lange, bis die Eintrittsöffnung des Steigrohres wieder durch Blei für den Dampf abgesperrt ist. Dann steigt die Pressung alsbald auf ihre frühere Höhe, und der Dampf drückt das soeben eingetretene Blei in die Mulden. Dieses Spiel wiederholt sich so

schnell und in so sanfter Weise, dass das Blei nahezu ununterbrochen aus dem Steigrohr ausfliesst, lediglich pulsirend, wobei die Schwankungen im Ausfluss so gering sind, dass sie in dem Ausflussrohr *R* völlig verschwinden.

Auf der Muldener Hütte bei Freiberg ist das Verfahren nach Pattinson und Parkes derart vereinigt, dass das Pattinsoniren in demjenigen Kessel der Batterie unterbrochen wird, wo auf die Gewinnung des Wismuthes zu rechnen ist, welches in das Reichblei geht. Zum Pattinsoniren dient eine Batterie von 9 gusseisernen Kesseln von 1,75 m oberem Durchmesser, 0,90 m Tiefe und je 15 t Einsatz. Für das Parkesiren (Fig. 237 bis 240) sind mit getrennter Feuerung aufgestellt: 2 gusseiserne Entsilberungskessel *a* von 1,98 m oberem Durchmesser, 1 m Tiefe und mit 20 t Fassungs-

Fig. 237.

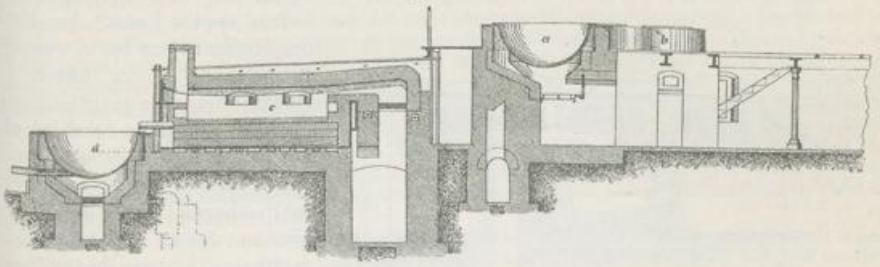
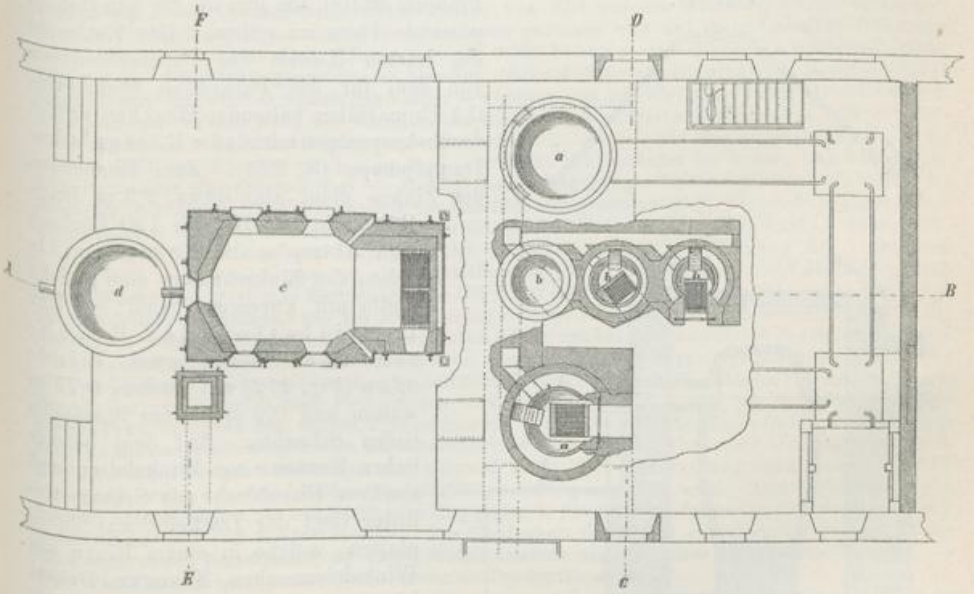


Fig. 238.



raum, 3 gusseiserne halbkugelförmige Saigerkessel *b* von 0,55 m Halbmesser, 1 Raffinirofen *c* mit einem Scharmotteherd von 3 m Länge, 2 m Breite und 0,45 m Tiefe, zur Entzinkung des Armbleies, sowie ein gusseiserner Stichkessel *d* von 1,9 m oberem Durchmesser und 1 m Tiefe zur Aufnahme des entzinkten Armbleies. Der Apparat

für den Parkesprocess schliesst so an den Pattinsonapparat an, dass die beiden Entsilberungskessel und die mit ihnen in gleicher Höhe befindlichen 3 Saigerkessel des ersteren mit ihrem Kesselrand um 2 m über dem Rand der Pattinsonkessel liegen, damit das zinkische Armblei in den mit seiner Herdsohle gleichfalls um 2 m unter dem Rand der Entsilberungskessel nachfolgend angebauten Raffinirofen mittels Heber (Fig. 241) in noch flüssigem Zustande bequem abgehoben werden kann. Am Ende des Raffinirofens ist mit seinem Kesselrand 10 cm unter der Raffinirofensohle der Stichkessel für das entzinkte Armblei eingebaut, aus welchem durch einen mittels Kegelventil verschliessbaren Rohrstutzen und ein an diesen anschliessendes drehbares Gerinne das Ablassen des Armbleies in gusseiserne Pfannen erfolgt, um ihm die für den Handel passende Form zu geben. Das Entleeren des letzten Kessels der Pattinsonbatterie von dem für das Parkesiren bestimmten 0,1 Proc. Silber haltenden Werkblei erfolgt durch Auspumpen mittels der Rösing'schen Dampfpumpe (S. 274). Zum Einmengen des Zinkes dient eine etwa 2,3 m lange Rührkelle mit 100 bis 120 Löchern zum Abtropfen des Bleies, zum Abheben des Zinkschaumes eine gleiche Kelle mit kürzerem Stiel. — Zur Destillation des Reichschaumes dienen zwei Windöfen (Fig. 242) mit rundem, 0,75 m weiten und 0,9 m bis zur Rostfläche tiefen Schachte. Auf dem beweglichen Kranze *e* aus Winkeleisen und starkem Eisenblech mit Scharmottefutter liegt der Deckel *f* aus Thonplatten, welche in einem Ringe aus Winkeleisen ruhen. Kranz und Deckel können einzeln oder zusammen mittels Flaschenzuges abgehoben werden. Der Graphittiegel ist bei 5 cm Wandstärke 55 cm hoch. Die 50 cm hohe eiserne Vorlage *k* ruht auf einer

Fig. 239.

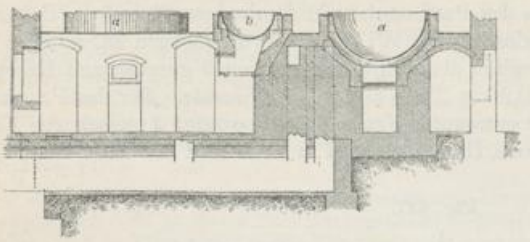


Fig. 240.

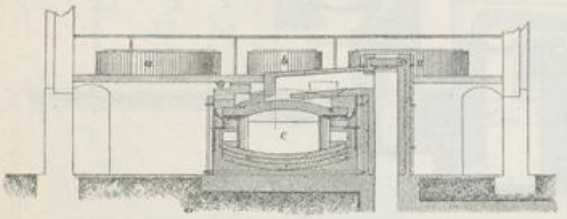


Fig. 241.

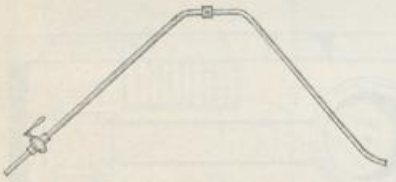
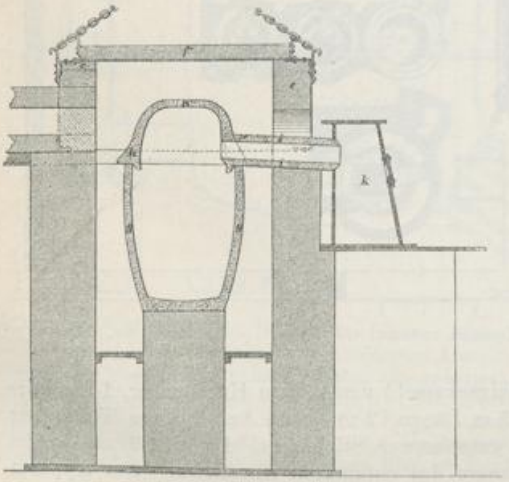


Fig. 242.



eisernen Bodenplatte und hat einen beweglichen Deckel. Sämmtliche raffinirte Werkbleie von über 0,1 Proc. Silbergehalt, sobald sie nicht direct abtreibewürdig sind, gelangen in einem ihrem Silbergehalte entsprechenden Kessel der Pattinsonbatterie zum Einsatz und werden daselbst nach dem $^2/_3$-Systeme auf ein Reichblei bis zu 2 Proc. und ein Armblei von 0,1 Proc. Silbergehalt in bekannter Weise pattinsonirt. Das Reichblei geht zum Abtreiben und das silberarme Werkblei zum Parkesiren (vgl. J. 1887, 421).

Zur Entsilberung dieses Werkbleies durch Zink werden nach dem Einschmelzen des Bleies im Entsilberungskessel zunächst die gebildeten Schlicker mittels der Schaumkelle so lange abgehoben, bis das Bleibad eine vollkommen reine Oberfläche zeigt. Ist das Blei unter Auflegen eines Deckels auf den Kessel bis zum Schmelzpunkt des Zinkes heiss gefeuert worden, so erfolgt der erste Zinkzusatz. Ist der Zinkzusatz vollkommen in das Blei eingerührt, so bleibt die Metallmischung so lange ruhig stehen, bis sich am Kesselrande eine etwa 3 bis 4 cm breite Kruste gebildet hat. Nun muss unter sorgfältigem Abtropfenlassen des anhängenden Bleies der an die Oberfläche getretene Zinkschaum mit der Schaumkelle abgehoben werden. Der Zinkschaum von den erstmaligen Zinkzusätzen gelangt hierbei als der silberreichere Schaum (Reichschaum) in die nebenliegenden Saigerkessel, während der von den letztmaligen Zinkzusätzen fallende silberarme Zinkschaum (Armschaum) in eiserne Pfannen gestürzt und später bei der Entsilberung eines frischen Werkbleieinsatzes zum Zweck der Ausnutzung seines Zinkgehaltes und behufs seiner Anreicherung wieder mit eingetränkt wird. Gleichzeitig mit der Entfernung des Zinkschaumes wird das Feuer unter dem Kessel verstärkt, um dem Blei für den nächsten Zinkzusatz wieder die erforderliche höhere Temperatur zu geben. Die gesammte Behandlung wird so oft wiederholt, als Zinkzusätze nöthig sind, um dem Werkblei seinen Silbergehalt zu entziehen und es in Armblei zu verwandeln.

Nach dem letzten Abschäumen werden die Kesselwände mit dem Meissel abgeschabt, um allen Zinkschaum, der sich dort ansetzt, zu entfernen und an die Oberfläche zu bringen, damit die Sicherheit der Gehaltsbestimmung des Silbers im Armblei in keiner Weise gefährdet werden kann. Verstärktes Feuer befördert die Loslösung des Schaumes. Vor jedem neuen Zinkzusatz werden mit einem Probenlöffel mehrere Proben von Blei aus der Mitte des vorher wiederholt durchgerührten Metallbades ausgehoben, in Zaine gegossen und auf ihren Gehalt an Silber geprüft. Ergibt die Probe einen Silbergehalt von 0,001 Proc., so unterbleibt ein weiterer Zinkzusatz und der Entsilberungsprocess ist beendet. Sobald das nunmehr zinkische Armblei wieder heiss gefeuert ist, wird es mittels des vorher erwärmten und mit Blei angefüllten Hebers aus dem Kessel in ein auf den Herd des Raffinirofens führendes Blechgerinne abgehoben und der Entsilberungskessel nach seiner Entleerung sofort wieder besetzt. — Mit der Entsilberung findet zu gleicher Zeit das Aussaigern des Reichschaumes zunächst im ersten, und dann nochmals im zweiten Saigerkessel statt. — Das bei dieser Saigerung erhaltene silberhaltige zinkische Saigerblei geht gleich dem Armschaum in den Entsilberungsprocess zurück, während der abgehobene ausgesaigerte, sehr silberreiche Reichschaum für die Destillation aufbewahrt wird (J. 1886, 189).

Jeder Kesseleinsatz von 20 t Werkblei erfordert unter Mitverwendung des zinkischen Saigerbleies und Armschaumes zu einer Entsilberung 215 k Zink und geschieht die Vertheilung dieser Menge bei 3maligem Zinkzusatz mit 100 k auf den ersten, 75 k auf den zweiten und 40 k auf den dritten Zinkzusatz. Der zur Entsilberung nöthige Zinkzusatz beträgt demnach 1,485 Proc., während sich der wirkliche Zinkverbrauch, nach Abzug des bei der Destillation des Reichschaumes wiedergewonnenen Zinkes, nur zu 0,832 Proc. berechnet. Der ursprüngliche Silbergehalt von 0,1 Proc. und der Goldgehalt von durchschnittlich 0,0004 Proc. des Werkbleies reducirt sich nach dem 1. Zinkzusatz auf 0,0250 Proc. Silber und eine Spur Gold, nach dem 2. Zinkzusatze auf 0,0020 Proc. und nach dem dritten Zinkzusatze auf 0,0007 Proc. Silber ohne Gold. In der Regel ist die Abnahme des Silbergehaltes am stärksten nach dem ersten Zinkzusatze, während die letzten geringen Silbermengen schwieriger zu entfernen sind. Die Entsilberung wird auch wesentlich abgekürzt, wenn der erste Zinkzusatz möglichst stark genommen wird. Der Zinkaufwand ist deshalb kein grösserer, da hierdurch eine Ersparniss in der Zahl der folgenden Zinkzusätze, sowie nebenbei an Zeit und Kosten eintritt. Der Goldgehalt des Bleies verschwindet zumeist schon nach dem ersten Zinkzusatze, da dieses Metall leichter als das Silber in das Zink übergeht. — Das Werkblei gibt nach seiner Entsilberung an Producten ab:

0,35 Proc. Schlicker vom Einschmelzen zur Bleiarbeit mit einem Durchschnittsgehalte von 0,0004 Proc. Gold und 0,10 Proc. Silber,

2,25 Proc. Reichschaum zur Destillation mit einem Durchschnittsgehalte von 0,0153 Proc. Gold, 4,0510 Proc. Silber, 53,2000 Proc. Blei, 2,6800 Proc. Kupfer und 39,7000 Proc. Zink, und zwar:

1,73 Proc. Reichschaum I mit 0,0174 Proc. Gold- und 4,670 Proc. Silbergehalt,
0,31 Proc. Reichschaum II mit 0,0016 Proc. Gold- und 2,530 Proc. Silbergehalt,
0,21 Proc. Reichschaum III mit Spur Gold- und 1,130 Proc. Silbergehalt,
sowie 98,95 Proc. zinkisches Armblei zur Entzinkung mit einem Durchschnittsgehalte von 0,0007 Proc. Silber und 0,75 Proc. Zink.

In den Process kehren zurück: 1,5 Proc. Saigerblei mit einem Durchschnittsgehalt von einer Spur Gold, 0,032 Proc. Silber und 1,300 Proc. Zink. — Armschaum bildet sich nicht, weil der nach dem dritten Zinkzusatz erhaltene Zinkschaum bei seiner Saigerung noch den oben aufgeführten ziemlich silberreichen und mit Nutzen destillirten Reichschaum III liefert. Die Mengen an gesaigertem Reichschaum nehmen mit der Höhe des Silbergehaltes im Werkblei zu, und steigert sich dementsprechend auch der Silbergehalt im Reichschaum, während der Bleigehalt bei normalem Verlauf der Saigerung die Grenze zwischen 76 und 80 Proc. und der Zinkgehalt diejenige zwischen 20 und 24 Proc. innehält. Die Mengen an Armschaum bleiben sich bei allen Werkbleisorten so ziemlich gleich, weil in denselben die durch mehrmaligen Zinkzusatz reducirten Silbergehalte keine wesentlichen Abweichungen mehr zeigen, wenn der Armschaum abgehoben wird. Der Bleigehalt in ihm erreicht zumeist 90 Proc. und der Zinkgehalt 6 bis 9 Proc. — Das Ausbringen an Saigerblei hält bei gleichmässiger Handhabung der Saigerung gleichen Schritt mit den Mengen an gesaigertem Reichschaum und muss dasselbe in einem entsprechenden Verhältniss wachsen oder abnehmen, je nachdem mehr oder weniger Reichschaum in Folge höheren oder niedrigeren Silbergehaltes des vorgelaufenen Werkbleies abzuheben ist. Der Silbergehalt im Saigerblei zeigt sich durchgehends als ein mässiger, weil die Hauptmenge des Silbers von dem im gesaigerten Reichschaum verbleibenden Zink zurückgehalten wird, und werden die geringen Mengen Silber im Saigerblei nur durch das in dasselbe übergehende Zink mit übergeführt. Der Zinkgehalt schwankt zwischen 1 und 1,5 Proc. Das zinkische Armblei weist bei richtiger Führung des Entsilberungsprocesses einen Gehalt von 0,75 Proc. nach, gleichviel welche Menge von Zink zur Entsilberung des Werkbleies erforderlich waren. Der gesammte Gold- und Kupfergehalt des vorgelaufenen Werkbleies findet bereits vollständige Aufnahme im Reichschaum und werden dadurch die nachfolgenden Producte frei von diesen beiden Metallen.

Zur nachfolgenden Entzinkung im Raffinirofen ist das durch Ueberführung aus dem Entsilberungskessel in den Raffinirofen in seiner Temperatur zurückgegangene zinkische Armblei bis zur Rothglut zu erhitzen und dann in derselben zu erhalten. Alsbald bildet sich unter der oxydirenden Einwirkung des Gebläsestromes ein aus Blei- und Zinkoxyd bestehender Abstrich auf der Oberfläche des Bleibades als eine dünne Kruste, welche mittels einer Krücke durch die Arbeitsthore abgezogen werden muss, damit der Bleispiegel wieder frei wird. Die Abstrichnahme hat so lange zu erfolgen, bis als Oxydationsproduct reine Bleiglätte auftritt, womit der Entzinkungsprocess seine Endschaft erreicht hat. Sodann wird das Stichloch im Raffinirofen geöffnet und das Blei in den inzwischen angewärmten Armbleikessel abgestochen. Ist hier der auf seiner Oberfläche schwimmende Bleischlicker abgehoben, so wird schliesslich das Blei durch das am Boden des Kessels angebrachte Ausflussrohr nach und nach in die gusseisernen Formen als reines Handelsblei abgelassen. Bei einem gleichzeitigen Betrieb von zwei Entsilberungskesseln kann im Raffinirofen sofort die Entzinkung von Neuem beginnen, sobald der Abstich in den Armbleikessel erfolgt ist.

Die Abstriche aus dem Raffinirofen sowohl, wie der Bleischaum aus dem Armbleikessel werden, wenn sich grössere Mengen davon angesammelt haben, vorerst in den Raffinirofen zurückgegeben, um aus ihnen noch eine nicht unbedeutende Menge Blei auszuschmelzen und werden dann erst, an Gewicht und Volumen erheblich vermindert, als bleiischer Vorschlag bei der Erzarbeit verwendet. Gemahlen liefert der Raffinirabstrich auch ein sehr beliebtes Farbematerial zu Firnissanstrich und kann somit theilweise ein Handelsproduct abgeben. Von dem zur Entzinkung vorgelaufenen zinkischen Armblei fallen 94,20 Proc. Handelsblei und 6,17 Proc. Raffinirabstrich. Die gesammte Entzinkungsarbeit vom Einlaufen des zinkischen Armbleies in den Raffinirofen bis zum Abstrich des entzinkten Bleies erfordert im Durchschnitt 9 Stunden. — Der ursprüngliche Zinkgehalt von 0,75 Proc. des zinkischen Armbleies reducirt sich nach Verlauf von 3 Stunden auf 0,16, nach 5 Stunden auf 0,01, nach 7 Stunden auf 0,0008, nach 9 Stunden auf 0,0002 Proc.

Zur Destillation des Reichschaumes wird der möglichst klar gehaltene Reichschaum mit 1 Proc. groben Holzkohlenpulvers gemengt, hierauf der Boden des Graphittiegels (S. 276) mit einer dünnen Lage von wallnussgrossen Holzkohlenstückchen bedeckt und dann der Tiegel bis zum Rand mit Reichschaum gefüllt. Dann wird die inzwischen an ihrem Rande mit feuchtem Kitt, bestehend aus 1 Th. Thon, 1 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Kokspulver, bestrichene Haube *h* auf den Tiegel gesetzt, mit der Vorlage *k* verbunden und der Ofen mit Koks gefüllt. Ist die Destillation beendigt, so wird die das übergetriebene Zink in Gestalt eines Klumpens ent-

haltende Vorlage abgerückt, der Rost des Windofens von der Schlacke und Asche geräumt, dann der den Ofenschacht schliessende Kranz und Deckel zusammen aufgezogen und so schnell als irgend möglich die Haube vom Tiegel abgehoben, da die Haube, sobald sie abkühlt, fest am Tiegel haften bleibt und bei Entfernung derselben entweder sie selbst oder auch der Tiegel der Gefahr der Zertrümmerung ausgesetzt ist. Sobald der Tiegel etwas abgeraucht ist, wird vorerst mittels einer durchlöcherten Kelle der auf der Oberfläche des ausgeschiedenen Reichbleies schwimmende Rest von Holzkohle und unreducirtem Schaum abgehoben und dann zum Auskellen des Reichbleies in gusseiserne Pfannen geschritten. Nach Beendigung dieser Arbeit wird eine kleine Menge Holzkohle, wie zu Anfang, in den Tiegel geworfen und sofort die neue Post aufgegeben. Vom vorgelaufenen Reichschaum werden ausgebracht:

57,17 Proc. Reichblei mit 0,0186 Proc. Gold- und 7,35 Proc. Silbergehalt,
5,85 „ Tiegelgekrätz mit 0,0112 Proc. Gold-, 4,608 Proc. Silber- und 3,5 Proc. Kupfergehalt,
29,54 „ metallisches Zink,
6,35 „ Zink in 7,22 Proc. Zinkstaub und Zinkgekrätz.

Das wiedergewonnene Zink berechnet sich auf das in dem Reichschaume zur Destillation erfolgte Vorlaufen dieses Metalles zu 74,4 Proc. im metallischen Zink und zu 16 Proc. mit Zinkstaub, mithin überhaupt zu 90,4 Proc., sowie weiter auf das Gesammtvorlaufen dieses Metalles bei der Entsilberung zu 43,86 Proc. im metallischen Zink und 9,43 Proc. im Zinkstaub, also zu 53,39 Proc., so dass bei regelrechtem Betriebe 50 Proc. vom vorgelaufenen Zink wieder ausgebracht werden. Dieses Zinkausbringen deckt vollständig die Kosten der Destillation.

Entsilberung von Werkblei durch Elektricität[1]), sowie die elektrolytische Gewinnung des Silbers aus den Erzen haben bis jetzt noch keine nennenswerthe Bedeutung erlangt.

Zur elektrolytischen Scheidung von Zink-Silberlegirungen wird auf der Friedrichshütte die Zinkentsilberung unter Zusatz von Aluminium ausgeführt (S. 273). Dabei muss das Einrühren des Zinks rasch ausgeführt werden, am besten mit Hilfe eines kleinen, elektrisch angetriebenen Rührwerkes, wobei die Oberfläche des Bleibades möglichst wenig bewegt wird. Die verwendete Dynamomaschine liefert mit 8 Pf. 320 Amp. und 15 Volt. — Die Bäder zur Elektrolyse sind viereckige Gefässe aus 25 mm starkem Kiefernholz von 75 cm Länge, 60 cm Breite und 70 cm Tiefe (Fig. 243 und 244). Dieselben sind mit 2 mm Bleiblech ausgeschlagen. Im Innern ist eine Auskleidung aus schwachen kiefernen Brettern angebracht, welche dazu dienen

Fig. 243.

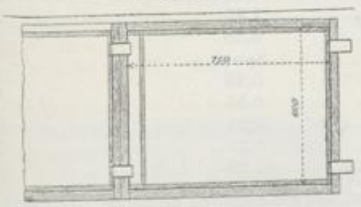
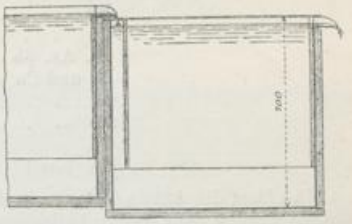


Fig. 244.

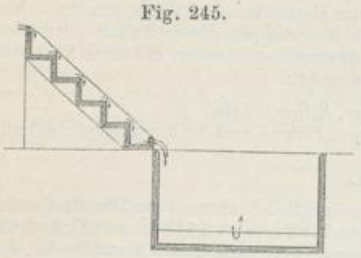


soll, einerseits Beschädigungen des Bleibelages beim Einhängen der Elektroden zu verhindern, andererseits das Auftreten von vagabundirenden Strömen zu vermindern. An der oberen Kopfseite ist die Holzauskleidung einige Centimeter von der Wandung abgerückt, in den hierdurch entstehenden Zwischenraum fällt die anlaufende Lauge, so dass sie in der eigentlichen Zelle aufsteigen muss. Der Einsatz lässt unten einen 15 cm hohen Raum frei, in welchem sich die Anodenschlämme ansammeln. Die 8 Badzellen sind in zwei Batterien terrassenförmig aufgestellt, um den Laugenumlauf zu ermöglichen. Am unteren Ende einer jeden Batterie ist eine Reinigungstreppe (Fig. 245) angebracht.

1) J. 1882, 1171; 1884, 181; 1885, 1339; 1887, 428; 1897, 364; 1898, 199.

Ueber die Stufen dieser Treppe rieselt der Elektrolyt in beständigem, gleichmässigem und dünnem Strom herab, nachdem er die Bäder verlassen hat. Hierdurch wird eine fortwährende, sehr innige Berührung mit der Luft hervorgebracht, wie sie besser durch Einblasen von Luft nicht erzeugt werden kann. Die oberste und unterste Stufe dieser Treppe sind zu flachen Bassins ausgebildet, in welchen sich etwas Zinkoxyd befindet, ausserdem liegen auf der Treppe Abfälle von Zinkblech. Es müssen also die etwa in der Zinkvitriollauge auf dem Wege durch die Bäder gelösten kleinen Mengen schädlicher Metalle hier abgeschieden werden, und da die Laugen über diese Treppe immer wieder geführt werden, behalten dieselben eine vorzügliche Reinheit. Es liegt der Kernpunkt der ganzen elektrischen Zinkraffination in Bezug auf Vermeidung von Schwammbildung in der Erhaltung eines peinlich sauberen Elektrolyten, d. h. eines solchen, in welchem fremde Bestandtheile, namentlich Eisen, Kupfer und Arsen sich nicht gelöst vorfinden; in mässiger Menge suspendirte Theile von ausgefällten Metallen, z. B. Eisen, schaden wenig oder gar nicht. — Die gereinigten Laugen fallen in einen Sammel- oder Klärsumpf, in welchem sie zunächst ab- und dann aufsteigend die ausgefällten Bestandtheile absetzen, und kehren dann durch ein Laugengerinne zum Pumpensumpf zurück. Von hier aus werden sie durch eine Dehne'sche Membranpumpe in einen Hochbehälter gehoben, von wo sie den Umlauf von Neuem beginnen. In dem Hochbehälter ist ein Rost aus Bleiröhren angebracht, durch welchen man sowohl Dampf als kaltes Wasser aus der Wasserleitung führen und so die Laugen nach Belieben erwärmen oder abkühlen kann. — Zur Herstellung der Anoden wird die Zinksilberlegirung in 1 cm dicke und 20 bis 30 k schwere Platten gegossen. Ein Ohr sitzt hierbei 1 cm höher als das andere, damit auf der negativen Schiene eine Unterlage gegeben werden kann, ohne dass die Platte schief in der Zelle hängt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Anodenlegirung:

Fig. 245.



Ag	6,30 Proc.
Pb	1,96
Cu	8,58
Bi, As, Sb	Spur
Ni und Co	0,98
Al	0,56
Fe	0,24
Cd	0,10
Zn (Rest)	81,28

Man lässt die Anode so lange in dem Bade hängen, bis sie gänzlich zu zerfallen droht; die Rückfälle werden dann von anhaftenden Schlämmen befreit und beim Giessen von neuen Platten wieder mit eingeschmolzen. Die Kathoden sind entsprechend der elektrolytischen Kupferraffinerie dünne Häute von Elektrolytzink, welche besonders zu diesem Zwecke auf sog. Mutterblechen niedergeschlagen werden. Es ist aus gewalztem Zinkblech geschnitten, an welchem man oben zwei Streifen zur Aufhängung an eine Kathodenleiste stehen lässt. Dies ist eine hölzerne Leiste von 25 mm quadratischem Querschnitt, die an ihrer Unterseite einen Kupferblechstreifen trägt, welcher an einer Seite bis zum Ende, an der anderen Seite nicht so weit reicht. Die Leiste wird so aufgehängt, dass auf der negativen Leitungsschiene Kupfer, auf der positiven Holz aufliegt. Um das Herumwachsen des Niederschlages um die Kanten der Mutterbleche zu verhindern und ein leichtes Abziehen der Kathoden zu ermöglichen, werden jene mit einem Rahmen aus geschlitzten Holzleisten umsteckt. Ein Einfetten der Mutterbleche, wie dies bei der Kupferraffination geschieht, ist nicht erforderlich, da ein dichter Niederschlag auf dem gewöhnlichen Walzzink nicht fest haftet, sich bei Erreichung einer gewissen Stärke sogar von selbst ablöst. Die Streifen zum Anhängen werden aus Zinkblech geschnitten, gebogen und in

eingehauene Schlitze oder Zinkhäute eingehakt. In jeder Zelle finden 6 Anoden und 5 Kathoden in Abständen von etwa 5 cm Platz, die Mutterbleche werden beliebig an Stelle der letzteren in der erforderlichen Anzahl eingehängt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Zinkvitriol. Versuche zeigten jedoch, dass Schwammbildung bei den verschiedenen angewandten Doppelsalzelektrolyten (vgl. S. 274) ebensowohl wie bei einfacher Zinkvitriollauge auftrat, sobald die Verunreinigungen in den Laugen zunahmen. Von dem Gesichtspunkte der Verbesserung der Leitfähigkeit sind solche Zusätze aber berechtigt und wirken so indirect auf einen günstigen Verlauf des Processes. Die angewandte Stromdichte beträgt 80 bis 90 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche; diese aufrecht zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine elektromotorische Kraft von 1,25 bis 1,45 Volt in jeder Zelle erforderlich. Es wurde aber auch schon bei Stromdichten von durchschnittlich 30 Amp. auf 1 qm ein durchaus einwandfreies Zink erhalten. Damit ist die mehrfach aufgestellte Behauptung widerlegt, dass Schwammbildung nur bei Stromdichten von über 100 Amp. auf 1 qm vermieden werden könne. Bei der im Vergleiche zur deutschen Kupferraffination hohen Stromdichte und der dadurch bedingten schnellen Arbeit ist der erforderliche Metallstock in den Bädern nicht gross. Die Anoden hängen 4 bis 6 Tage, die Kathoden 3 bis 4 Tage in den Bädern. Die Entfernung der Schlämme aus den Bädern erfolgt alle 8 bis 14 Tage. Die Anodenschlämme enthalten alle neben dem Zink in der Legirung enthalten gewesenen Bestandtheile in entsprechend angereichertem Maasse. Auch etwas Zink, bez. Zinkoxyd, welches von den zerfallenden Platten abgebröckelt ist, ist noch darin vorhanden. Zur Entfernung desselben werden die Schlämme zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei gehen alle in dieser löslichen Bestandtheile in Lösung, so dass schliesslich neben 30 bis 60 Proc. Silber nur Blei und Kupfer zurückbleiben (J. 1897, 370).

Die elektrische Silberraffinirung nach Möbius[1]) bewährt sich. Die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt verwendet getheerte Holzbottiche von etwa 0,6 m lichter Weite und etwa 3,75 m Länge. Jeder dieser Bottiche ist durch Querwände in 7 Abtheilungen getheilt, jede Abtheilung enthält 3 Anodenreihen und 4 Kathoden. Die Anoden hängen in Leinwandsäcken, die Kathoden frei in den Bädern. An einem auf den Badrändern hin und her fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher aufgehängt, welche die auf den Kathoden anwachsenden Silberkrystalle abbrechen, um während des Betriebes Kurzschlüsse zu verhüten und die Lösung in Bewegung zu erhalten. Unter den Elektroden, fast den ganzen Bodenraum des Zersetzungsabtheiles bedeckend, steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten, in welchen sich die Hauptmenge der durch die Abstreicher zu Boden geworfenen Silberkrystalle sammelt. Die Anoden *a* (Fig. 246 bis 248) bestehen aus Blicksilber-Platten in einer Dicke von

Fig. 246.

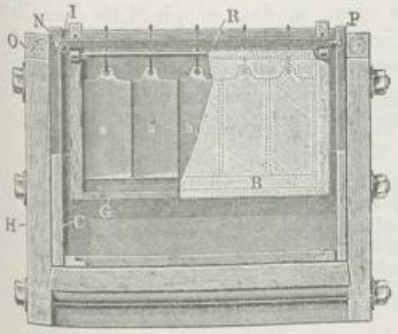
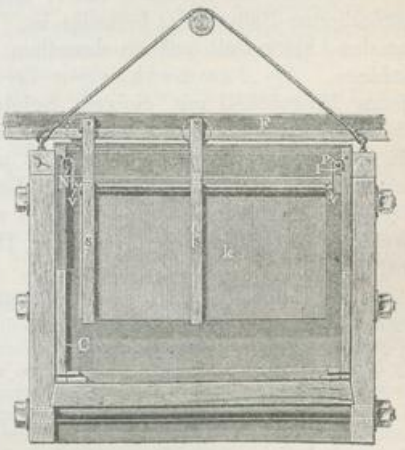


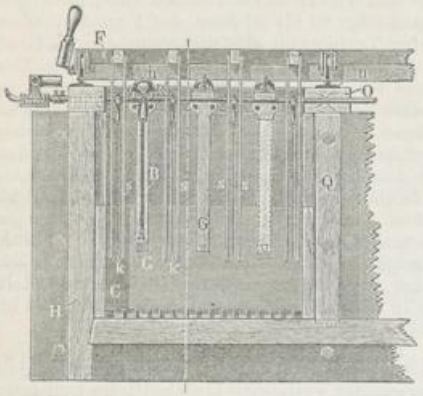
Fig. 247.



1) J. 1888, 347; 1891, 252; 1892, 234; 1895, 303 u. 330; 1896, 304; Borchers: Elektrometallurgie S. 224.

etwa 6 bis 10 mm. Unter Vermittlung von Doppelhaken *h* werden diese Platten in einen Metallrahmen *R* eingehängt. Derselbe dient als Halter für die Anoden und vermittelt die Stromzuleitung zu denselben. Zu diesem Zwecke steht er an der einen Seite mit der Leitung *P* direct in Berührung. Gegen die negative Leitung *N* ist er durch eine Isolirschicht *I* geschützt. — Um das nach Auflösung des Silbers als braunes Pulver zurückbleibende Gold von dem von den Kathoden abfallenden Silber getrennt zu halten, sind die Anoden mit dichten Beuteln *B* aus Filtertuch umgeben. Letztere sind auf ein Holzgestell *G* aufgespannt, welches seinerseits wieder an den Rahmen *R* aufgehängt ist. Die Kathoden *k* bestehen aus dünn gewalzten Silberblechen, welche mit einem wagrecht hängenden Kupferstabe verlöthet sind. Auf beiden über die Seitenkanten der Silberbleche vorspringende Enden dieser Stäbe sind die Aufhänge- und Verbindungsklemmen *v* befestigt, so dass je eine derselben isolirt auf den Kupferstab aufgesetzt ist. Diese Anordnung gestattet es, auch die Leitung *P*, mit welcher die Kathoden nicht leitend verbunden sein dürfen, zum Festklammern der letzteren mit zu benutzen. Die Leitungen *P* (+) und *N* (—) bestehen aus kräftigen Kupfer-, Messing- oder Bronzestäben. — Die Einzelabtheilungen des meist siebenkammerigen Troges sind hintereinander geschaltet. Die Abstreichvorrichtungen bestehen aus Holzstäben *s*, von denen für jedes Kathodenblech zwei Paare vorgesehen sind. Sie greifen nach Art einer Zeugklammer von oben über die Kathoden. Als Halter und Bewegungsvorrichtung dient ein rostähnlich geformter Rahmen *F*, welcher auf dem Geleise *n* fährt, das auf Querleisten des auf die oberen Badränder aufgelegten Rahmens *O* befestigt ist. Den Antrieb erhalten diese Rahmen von einer an den kurzen Seitenstäben desselben durch Excenter hin und her geschobenen Gleitschiene. Als Sammelkasten für den Silberschlamm dient ein flacher, in jedes Trogabtheil mit einigem Spielraum eingepasster Holzkasten *C*. Von seinen Seitenwandungen aus führen einige Leisten nach oben, so dass er mit Hilfe derselben an dem Elektrodenrahmen befestigt und mit diesem aus dem Bade gezogen werden kann. Den Boden bildet ein aus Leisten zusammengefügter Rost. Vor Inbetriebsetzung überzieht man diesen Boden mit grobem Filtertuche (Sack- oder Packleinen), welches die Silberkrystalle beim Herausheben des Kastens in diesem zurückhalten soll.

Fig. 248.



Die Bäder werden mit einer schwachen Lösung von angesäuertem Silbernitrat als Elektrolyten gefüllt, oder man beginnt die Arbeit mit einer stark verdünnten Salpetersäure. Die genaue Innehaltung einer bestimmten Stromdichte ist nicht so wichtig wie bei anderen elektrolytischen Processen. Besonders anfangs, so lange die Lösungen noch verhältnissmässig kupferarm sind, kann man mit sehr hohen Stromdichten arbeiten; man geht bis über 300 Amp. auf 1 qm. Während des Betriebes reichert sich im Elektrolyten allmählich das Kupfer des Anodenmaterials (das Blicksilber hat einen Feingehalt von etwa 95 Proc.) an, so dass die Lösung durchschnittlich einen höheren Kupfer- als Silbergehalt zeigt. Ersterer beträgt etwa 4 Proc., letzterer 0,5 Proc. neben 0,1 bis 1 Proc. freier Salpetersäure. Mit steigendem Kupfergehalt ist der Salpetersäurezusatz zu vermehren und die Stromdichte bis auf etwa 200 Amp. auf 1 qm herabzumindern. Der Verbrauch an elektromotorischer Kraft beläuft sich auf 1,4 bis 1,5 Volt für jede Zelle. In jeder der Abtheilungen würden sich bei einer Stromstärke von 150 *A* (wirk-

same Kathodenfläche 0,75 m) in 36 Stunden 21,6 k Silber von der Anode auf die Kathode schöpfen lassen. Hängt man nun 3 Reihen zu 5 Platten in die Bäder, so wird man, die lösliche Silbermenge zu etwa 1,5 k in jeder Platte angenommen, fast das ganze in den Betrieb eingebrachte Silber während dieser Zeit auf die Kathoden übergeführt haben. Die Goldgewinnung ist sehr vollständig und die Arbeit geht ganz ohne Gasentwickelung vor sich. Trotz hoher Stromdichte ist die Erwärmung der Laugen, wegen der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Elektroden und des Elektrolyten, wegen der guten Bewegung der Lösung durch die Abstreicher eine geringe. Alle 24 Stunden pflegt man die in die Bäder eingehängten Apparattheile an ihren Rahmen zu heben und mit ihnen auch die Sammelkästen für den Silberschlamm. Letztere werden, nachdem über den Bädern die Lauge abgetropft ist, von dem Elektrodenrahmen abgehoben, um in die Waschvorrichtung für den Silberschlamm entleert zu werden. Das Entleeren der Kästen geschieht durch Ausstossen einiger Holzdübel, welche den mit Filtertuch bedeckten Lattenboden in dem Sammelkasten festhalten. Das abgespülte Silber wird hydraulisch gepresst, getrocknet und wie üblich eingeschmolzen. Je nach dem Goldgehalte des verarbeiteten Silbers werden wöchentlich ein- oder zweimal auch die Anodenkästen entleert.

Seit dem J. 1886 ist das Verfahren auf dem Pennsylvania-Bleiwerke im Betriebe. Das höchstens 2 Proc. Blei u. dgl. enthaltende Silber wird als 1,3 cm dicke Anodenplatten in die Bäder gehängt. Der Boden ist mit Kautschukplatten belegt. Jedes Bad ist 3,35 m lang, 60 cm breit und 50 cm tief; jede einzelne Zelle 60 cm lang und 45 cm breit. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Silber- und Kupfernitrat in verdünnter Salpetersäure. Der geringe Säuregehalt von $^1/_2$ bis 1 Proc. genügt, um der Ausscheidung von Kupfer vorzubeugen; an Säure wird trotzdem für jede Zelle alle 24 Stunden 1 Pint (= 0,57 *l*) verbraucht. — In jedes Bad werden 4 Kathoden aus dünnem Silberblech so gehängt, dass sie mit 3 Anoden abwechseln. Der Zwischenraum zwischen Kathode und Anode beträgt etwa 43 mm. Die Stäbe, an denen Kathoden und Anoden hängen, ruhen auf den Hauptleitungsstäben, welche längs der Tankseiten angebracht sind; auf derjenigen Seite des Bades, wo der Strom in die Anoden eintritt, sind die Enden der Kathodendrähte durch Kautschuk isolirt, während auf der andern Seite das Umgekehrte stattfindet. Der elektrische Strom hat 180 Amp.; er tritt in jedes Bad durch 3 Anoden, es beträgt die derartig dreigetheilte Intensität also 60 Amp., und, da er zu jeder Breitseite von jeder Anode austritt, um durch die Lösung zur Kathode zu gelangen, auf diesem Wege noch 30 Amp. Die Zellen oder Bäder sind in Reihen derart geordnet, dass der ganze Strom durch jedes Bad geht. Jede Anode hängt in einem Musselinsack, der das ungelöst bleibende Metall sammeln soll, das in Form eines schwarzen Schlammes abfällt; es ist dies das gesammte Gold und Wismuth, sowie der grössere Theil des Bleies als Hyperoxyd, zusammen mit etwas Silber und Kupfer. Unterhalb dieses Systems von Anoden, Kathoden und Säcken ist auf einen kastenförmigen Rahmen ein Stück Tuch gespannt, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln, welches von den Kathoden durch hölzerne Kratzer abgeschabt wird. Die Stromdichte beträgt etwa 200 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche. Das ausgeschiedene Silber wird mit heissem Wasser ausgewaschen, um jede Spur der kupferhaltigen Lösung zu vertreiben, und dann in einer grossen Graphitretorte geschmolzen, welche 560 k zu fassen vermag. Der Goldschlamm wird geschmolzen, granulirt und dann mit Säure geschieden und ergibt Gold von 996 bis 998 Feinheit.

Möbius (J. 1895) hat ferner vorgeschlagen, die Kathode als Silberband über Rollen zu führen.

Amalgamation. Die Gewinnung des Silbers durch Quecksilber oder der Amalgamationsprocess wird bei sehr silberarmen Erzen (auch bei silberhaltigem Kupferstein, bei Speise u. dgl.) angewendet.

Bei dem früher in Europa gebräuchlichen Verfahren [1]) setzte man zu den zu amalgamirenden Erzen 10 Proc. Kochsalz und röstete das Gemenge, um Antimon und Arsen zu verflüchtigen. Durch die gegenseitige Einwirkung des Kochsalzes und gerösteten Schwefelkieses entstand schwefelsaures Natrium, Eisenchlorid und Schwefligsäure; ferner Kupfersulfat, Ferrisulfat, welche den noch unveränderten Theil des Schwefelsilbers zu Silbersulfat oxydirten, während sie selbst zu Oxydulsalzen reducirt wurden. Durch die Einwirkung des noch unveränderten Kochsalzes bildete sich Chlorsilber und schwefelsaures Natrium. Auch die übrigen Metalle wurden in Chlormetalle verwandelt. Die braune Masse wurde nach dem Rösten gemahlen und auf die Amalgamirfässer gebracht, in denen sie mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber gemengt 16 bis 18 Stunden lang herumgedreht wurden. Durch das Eisen wurden die Metalle regulinisch ausgeschieden, so dass sie sich mit dem Quecksilber zu Amalgam verbanden. Das Amalgam

1) In Freiberg trat 1858 die nasse Silbergewinnung durch Auslaugen nach Augustin (die sog. Kochsalzlaugerei) an die Stelle der bis dahin üblichen Amalgamation.

sammelte sich im unteren Theile der Fässer an und wurde durch einen zwillichnen Sack in steinerne Tröge abgelassen. Zur Trennung des überschüssigen Quecksilbers vom Silberamalgam wurde der Sack darauf zugeschnürt und zwischen Brettern ausgepresst. Das in dem Sacke zurückbleibende feste Amalgam, welches etwa 11 Proc. Silber und 3 bis 4 Proc. Kupfer enthielt, wurde zum Ausglühen auf eiserne Teller eines Quecksilberdestillirapparates gebracht. Das kupferhaltige Silber, Tellersilber (Anquicksilber, Amalgamirmetall) blieb zurück.

Die amerikanische Amalgamation ist in Mexiko, Peru, Chile und mehreren Weststaaten der Union üblich. Das gepochte Erz wird in die Erzmühlen (Arrastras) gebracht und unter Zusatz von Wasser gemahlen. Der dünnflüssige Schlamm gelangt nun auf einen mit Steinplatten ausgelegten Hofraum (Patio), der etwas abschüssig ist, damit das Regenwasser abfliessen kann. Der Erzschlamm, welchem man 2 bis 5 Proc. Kochsalz zusetzt, wird durch Maulthiere oder Pferde tüchtig durchtreten. Nach einigen Tagen setzt man Magistral, d. i. gerösteten Kupferkies, also wesentlich Kupfersulfat hinzu, lässt auch diesen einkneten und setzt sodann nach und nach Quecksilber hinzu, ungefähr das Sechsfache von dem in dem Erz befindlichen Silber. Das Durchtreten wird einen Tag um den andern 2 bis 5 Monate lang wiederholt, bis die Entsilberung beendigt zu sein scheint, darauf wird der Quickbrei in ausgemauerten Cisternen verwaschen, um das Amalgam zu scheiden, welches durch Pressen in Zwillichsäcken vom überschüssigen Quecksilber befreit und unter Luftverdünnung destillirt wird.

Bei der Tinaamalgamation in Bolivia wird das Erz chlorirend geröstet, dann in der Tina mit der heissen, ziemlich concentrirten Salzlösung erwärmt. Hier werden das Silbersulfat und die im Röstgute enthaltenen Sulfate des Kupfers, Eisens und Zinks durch einen Theil des Chlornatriums in Chloride verwandelt bei Bildung von Natriumsulfat. Die heisse Lösung des unzersetzten Theiles des Chlornatriums im Vereine mit den übrigen Metallchloriden wirkt lösend auf das Chlorsilber ein, so dass im Liter der Tinaflüssigkeit etwa 0,15 bis 0,3 g Chlorsilber gelöst sind:

$$2\,(AgCl + NaCl) + (Cu_2Cl_2 . NaCl) = 2\,Ag + 2\,(CuCl_2 . NaCl) + NaCl.$$

Das Chlornatrium wirkt nun wieder lösend auf neue Mengen Chlorsilber, während das gebildete Kupferchlorid durch weitere Aufnahme von Kupfer in Chlorür übergeführt wird und obiger Vorgang sich erneuert, bis alles Chlorsilber nach und nach zu metallischem Silber reducirt ist, welches von dem vorhandenen Quecksilber als Amalgam aufgenommen wird. — Dem Quecksilber selbst mag nur eine „prädisponirende" Wirkung zugeschrieben werden, d. h. es wirkt durch seine grosse Anziehungskraft zu metallischem Silber beschleunigend auf den Reductionsprocess durch Kupferchlorür, ohne selbst an einer chemischen Umsetzung, wie im Patioprocesse, Theil zu nehmen. Beweis hierfür ist der geringe Quecksilberverlust, sowie auch das Fehlen seiner Verbindungen in der Tinaflüssigkeit und in den sogen. Relanes (J. 1891). — Nach Blanca (J. 1896) finden folgende Reactionen statt:

$$\begin{array}{lllll}
2\,NaCl & + & Ag_2SO_4 & = & 2\,AgCl + Na_2SO_4 \\
2\,NaCl & + & CuSO_4 & = & CuCl_2 + Na_2SO_4 \\
2\,Ag & + & 2\,CuCl_2 & = & 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 \\
Ag_2S & + & CuCl_2 & = & 2\,AgCl + CuS \\
Ag_2S & + & Cu_2Cl_2 & = & 2\,AgCl + Cu_2S \\
2\,AgCl_2 & + & 2\,Hg & = & HgCl_2 + Ag_2Hg_2 \\
2\,CuCl_2 & + & 2\,Hg & = & Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2 \\
HgCl_2 & + & Cu & = & Hg + CuCl_2 \\
2\,HgCl_2 & + & 2\,Cu & = & Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2
\end{array}$$

Bei der in Amerika allgemein üblichen Silbergewinnung durch Amalgamation geben nach Rammelsberg Kupferchlorid und Silber, Kupferchlorür und Chlorsilber: $2\,CuCl_2 + 2\,Ag = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2$. Schwefelsilber wird von Kupferchlorid bei Siedehitze vollständig zersetzt: $Ag_2S + CuCl_2 = 2\,AgCl + CuS$. Chlornatrium wirkt lösend auf Chlorsilber und beschleunigt den Zersetzungsprocess. Kupferchlorür und Schwefelsilber geben Chlorsilber und Dikupfersulfuret: $Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + Cu_2S$. Löst man den Kupferchlorür zuvor in Chlornatrium auf, so geht die Umwandlung schneller vor sich, aber es bleibt eine Menge Chlorsilber in der Flüssigkeit. Fügt man dem abgeschiedenen Gemenge Zink hinzu und erhitzt die Kochsalzlösung, so bleibt ein Gemenge von 2 At. Silber und von 1 Mol. Cu_2S zurück. Kupferchlorid und Schwefelarsen geben rasch Schwefelkupfer und Arsenchlorür: $As_2S_3 + 3\,CuCl_2 = 3\,CuS + 2\,AsCl_3$. Dagegen enthält der bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelantimon, Sb_2S_3, gebildete grüngraue Absatz neben Schwefel und Kupfer viel Antimon, sowie Chlor und Sauerstoff in Folge der Zersetzung des Antimonchlorides durch Wasser und Bildung von Oxychlorid. Dabei bleibt aber ein grosser Theil Antimon in der Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält. Da die Analyse das abgeschiedene Kupfer und Chlor in dem Verhältniss wie im Chlorür ergibt, so darf man annehmen, dass der Rest des Chlors oxydirend auf einen Theil Schwefel gewirkt habe. Kupferchlorür und Schwefelantimon verhalten sich ähnlich; nur scheint das Kupfer ganz oder grossen-

theils metallisch in der Abscheidung vorhanden zu sein, welche gleichfalls Antimonoxychlorid enthält, während sich aus dem kupferreichen Filtrat beim Stehen Antimonsäure absetzt. Beide Arten Rothgültigerz werden durch Kupferchlorid zersetzt; in der abgeschiedenen Masse, welche beim Arsenerze schwarz, beim Antimonerze grau aussieht, findet sich das Silber, der Schwefel und das Antimon, Arsen nur zur Hälfte. Das Silber ist bei lichtem Rothgülden nur zum Theil, bei dunkelm ganz als Chlorsilber vorhanden; der Rest des Niederschlages besteht aus Schwefelkupfer und freiem Schwefel.

Von den gebräuchlichen Arten der Amalgamation behandelt die eine das Erz mit Wasser, Kochsalz und Quecksilber bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer, die andere benutzt Wasser, Kochsalz, Kupferchlorid und Quecksilber. Die erste Methode erscheint im Tinaprocess, der hölzerne Bottich mit eisernem Boden, im Cazo- oder Calderonprocess, welcher, unter Zusatz von Kochsalz, Holz- oder Steingefässe mit kupfernem Boden, und im Washoeprocess, welcher eiserne Kessel und Läufer anwendet. Die beiden letzten Verfahren nehmen Wärme zu Hilfe. Die zweite Methode findet ihren Ausdruck im erwähnten Patioprocesse, dessen unterscheidendes Merkmal die Anwendung des Magistrals ist. Die Wahl der beiden Hauptverfahren ist durch die chemische Natur der Erze bedingt. Das erste verlangt, dass wenigstens die Hauptmasse des Silbers gediegen sei, wie dies in den Pacos in Peru, den Metas calidos in Chile, den Colorados in Mexiko der Fall ist, welche oft auch Chlor- und Bromsilber enthalten. Das Silber wird leicht, das Chlorsilber bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen aber ebenfalls in Amalgam verwandelt. Die in grösseren Teufen vorhandenen Schwefelverbindungen, Silberglanz, andere Silbererze, silberhaltige Fahlerze und Kiese sollen nur durch den Patioprocess zu Gute gemacht werden können. Obwohl nun Rammelsberg's Versuche lehren, das Schwefelsilber und Rothgültigerz unter günstigen Bedingungen von Kupferchlorid zersetzt werden, so ist es doch sehr zu bezweifeln, dass der Process im Grossen aus geschwefelten Silbererzen ein vollständiges Silberausbringen gestattet.

Der Krönkeprocess, welcher im nördlichen Chile in neuerer Zeit eingeführt ist, besteht in einer Fässeramalgamation, bei welcher Kupferchlorür, Zink und Quecksilber die wirksamen Bestandtheile sind. Hier ist die Luft fast ausgeschlossen und die Amalgambildung erfolgt binnen wenigen Stunden. Obige Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass dadurch eine vollständige Zersetzung der geschwefelten Erze erzielt wird. (J. 1893, 326.)

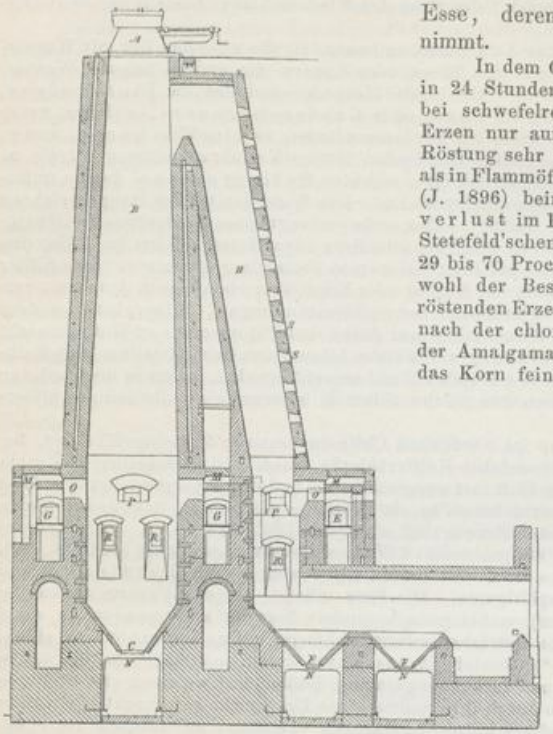
In Honduras werden besonders Patioprocess und Washoeprocess angewendet (J. 1893, 321). In Mexiko herrscht der Patioprocess[1]). Am besten eignet sich hierfür das Chlorsilber und alle Arten der Silberglanze und Rothgültigerze. Die Erze müssen auf das Feinste zermahlen werden (Korngrösse ungefähr 0,007 mm), wobei ganz besondere Sorgfalt aufzuwenden ist, denn direct von dieser Operation sind die Betriebsresultate abhängig. Das Zermahlen geschieht allgemein mittels Mühlen („arrastras"), bestehend aus einem kreisförmigen Troge bis 3,5 m Durchmesser mit einem aus Basaltsteinen zusammengesetzten Boden, auf welchem vier Steine je bis 400 k Gewicht, bewegt werden, die durch ihre Schwere das Erz zu der gewünschten Feinheit zermahlen; die Achse ist mit wagrechten hölzernen Stangen versehen, an welchen die rundgehenden Steine mittels Ketten befestigt sind. Die Achse wird von Pferden oder Maulthieren oder auch durch mittels Wasserrad betriebene Räder gedreht. Die Mühlen verarbeiten etwa 150 k Erze täglich. (J. 1893, 323.)

Silbergewinnung durch Lösen und Fällen. Hierfür werden die Erze zunächst für sich oder mit Kochsalz gemischt geröstet. Zum chlorirenden Rösten hat sich namentlich der Röstofen von Stetefeld bewährt. Das mit 2,5 bis 18 Proc. Chlornatrium gemischte Erz rutscht in dem 9 bis 14 m hohen Schachte *B* (Fig. 249 S. 286) nach unten, den bei *O* aus den Feuerungen *G* eintretenden Heizgasen entgegen, während bei *M* Luft eintritt. Thüren *P* und *R* dienen zur Beobachtung und Regelung des Betriebes. Das Röstproduct lässt man durch Oeffnen einer Klappe *C* am Boden in Behälter *N* fallen und hier zur Vollendung der Chloration langsam abkühlen. Die Gase entweichen durch den mit Schauöffnungen *S* und Hilfsfeuerung *E* versehenen Schacht *H*, um den Flugstaub in den Trichtern *F* abzusetzen. Bei grossen Oefen und hoher Durchsatzmenge sammeln sich 50 Proc. des Erzes in den Flugstaubkammern an, wovon die erste Abtheilung der Flugstaubkammer 80 Proc.

1) Der Patioprocess, bei welchem die Erze nach dem Zerkleinern im Freien ausgebreitet und verarbeitet werden, wurde von Bartolomeo de Medina, einem Bergmann in Pachuca, erfunden, i. J. 1550 bekannt und in kurzer Zeit in ganz Mexico angewandt, ist also schon über 300 Jahre alt.

aufnimmt. Um eine Nachchlorirung des im Ofen nicht chlorirten Silbers zu erzielen, werden die Flugstaubkammern nur zeitweise entleert, die letzte Abtheilung derselben gewöhnlich nur einmal in der Woche. Die aus dieser abziehenden Röstgase treten in eine Esse, deren Höhe man nicht unter 16 m nimmt.

Fig. 249.



In dem Ofen beläuft sich die Durchsetzmenge in 24 Stunden bei schwefelarmen Erzen auf 70 t, bei schwefelreichen (Pyrit und Blende haltigen) Erzen nur auf 30 t. Der Silberverlust soll, da die Röstung sehr schnell vor sich geht, geringer sein als in Flammöfen. Dagegen betrug nach Godshall (J. 1896) beim chlorirenden Rösten der Röstverlust im Flammofen 0,7 bis 8 Proc. Silber, im Stetefeld'schen Ofen 7 bis 11,6 Proc., in der Muffel 29 bis 70 Proc. Silber. — Letztere Zahlen bedürfen wohl der Bestätigung. Die Korngrösse des zu röstenden Erzes hängt von der Behandlung desselben nach der chlorirenden Röstung ab. Soll das Erz der Amalgamation unterworfen werden, so muss das Korn feiner sein, als wenn es einem Laugeverfahren (mit Natriumhyposulfit) unterworfen wird, da sich das Quecksilber aus grobkörnigen Erzen nicht vollständig auswaschen lässt. (Vgl. J. 1897, 289.)

Augustin's Verfahren gründet sich auf die Bildung eines leicht löslichen Doppelchlorürs, wenn Chlorsilber mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Kochsalz in der Wärme zusammengebracht wird, und auf die Fähigkeit des Kupfers, aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung das Silber vollständig abzuscheiden. Die durch Pochen und Mahlen in Mehlpulver verwandelten, wesentlich aus Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Schwefeleisen bestehenden Kupfersteine werden zuerst ohne Kochsalz geröstet; dadurch bildet sich zuerst Eisensulfat, dann Kupfersulfat und zuletzt bei höherer Temperatur Silbersulfat, wobei schon alles Eisensulfat und ein grosser Theil des Kupfersulfats bereits zersetzt ist, so dass das Röstgut nach Beendigung des Vorröstens aus Eisenoxyd, Kupferoxyd, kleinen Mengen von Kupfersulfat besteht. Darauf wird durch fortgesetztes Rösten mit Kochsalz das Silbersulfat in Chlorsilber übergeführt. Das Röstgut wird mit heisser concentrirter Kochsalzlösung ausgezogen, wobei das Chlorsilber gelöst wird. Aus der Flüssigkeit scheidet man durch metallisches Kupfer das Silber und aus der sich bildenden kupferchlorürhaltigen Lauge das Kupfer durch Eisen ab. (Silber aus Kiesabbränden s. Schwefelsäure.)

Ziervogel's Verfahren. Bei der Ziervogel'schen sog. Wasserlaugerei wird beim Rösten kein Kochsalz zugegeben. Das Röstgut, wesentlich aus Silbersulfat, wenig Kupfersulfat, viel Kupferoxyd und Eisenoxyd bestehend, wird mit heissem Wasser ausgezogen, welches das Silber- und das Kupfersulfat auflöst. Aus dieser Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer niedergeschlagen und als Nebenproduct Kupfersulfat erhalten.

Im Mansfeld'schen wendet man dieses Verfahren zur Entsilberung der Kupfersteine an; es erfordert, weil das Auslaugen schneller von statten geht, weniger Röstkosten und Arbeitslohn, als das Verfahren von Augustin, dagegen ist die Röstung schwieriger auszuführen, es werden reichere Steine erfordert und in der Regel bleiben reichere Rückstände. Bei Gegenwart von Arsen und Antimon ist Ziervogel's Verfahren nicht anwendbar, weil sich beim Rösten Silberarseniat und Silberammoniat bilden, die in Wasser unlöslich sind. Ein Bleigehalt verursacht dagegen leicht Sinterungen, wodurch die Röstung erschwert wird.

Der in Amerika mehrfach angewandte Schwefelsäureprocess oder Dewey-Walter-Process besteht im Kochen der Sulfide mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Sulfide in Sulfate übergeführt werden sollen. Das Silbersulfat ist in starker Schwefelsäure löslich, während das wasserfreie Kupfersulfat unlöslich ist. In Folge des grossen Kupferhaltes der Sulfide (etwa 28 Proc. Kupfer und 33 Proc. Silber) bildet sich beim Digeriren der Sulfide eine reichliche Menge des unlöslichen Sulfats. Nach dem Kochen gelangt die Masse in den Lösebottich, woselbst sie mit reinem Wasser, Waschwasser und schwachen Lösungen aus eigenem Betriebe behandelt wird. Hierdurch wird das Kupfersulfat und Silbersulfat in Lösung gebracht, welche alsdann zu den Fällbottichen geleitet wird. Die Ausfällung des Silbers geschieht mit metallischem Kupfer. Ist die Lösung nach der Fällung des Silbers hinreichend an Kupfer reich, so wird sie in die Krystallisirkasten abgelassen, woselbst das Kupfer als Kupfervitriol abgeschieden wird. Das gefällte Silber wird von Zeit zu Zeit aus den Fällkasten ausgehoben, filtrirt, gewaschen, gepresst und geschmolzen. Die Mutterlaugen werden durch Abdampfen concentrirt und neuerdings der Krystallisation unterworfen, und die dabei schliesslich gewonnene Säure wird wieder zum Auflösen der Sulfide verwendet. Der Rückstand im Lösekasten wird ausgehoben, etwas gewaschen und, da er reich an Silber ist, nochmals mit Schwefelsäure ausgekocht. (J. 1897, 291 u. 298.)

Neuerdings werden die Gold- und Silbererze in Californien und Nevada mit Natriumhyposulfit[1]) ausgezogen, nachdem sie mit etwa 3 Proc. Chlornatrium geröstet sind:

$$2AgCl + 2Na_2S_2O_3 = 2NaCl + 2NaAgS_2O_3.$$

Die Lösung versetzt man mit Calciumsulfidlösung:

$$2NaAgS_2O_3 + 2NaCl + CaS = Ag_2S + 2Na_2S_2O_3 + CaCl_2.$$

Die von dem gefällten Schwefelsilber abgezogene Lauge wird wieder verwendet. Es ist darauf zu achten, dass kein überschüssiges Schwefelcalcium vorhanden ist, da dieses später ein Niederschlagen des bereits gelösten Silbers als Schwefelsilber in den Laugebottichen veranlassen würde; dieses Schwefelsilber würde durch das Hyposulfit nicht wieder gelöst werden und somit verloren gehen. Enthält das Erz Gold, so ist es vortheilhafter, Calciumhyposulfit anzuwenden. Zur Herstellung desselben kocht man Kalk mit Schwefel:

$$3CaO + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3,$$

lässt absetzen und leitet Schwefligsäure so lange in die klare Lauge, bis das Sulfid in Hyposulfit übergeführt ist, eine verdünnte Silberchloridlösung daher nicht mehr gefällt wird. Nach Russel werden Erze, welche das Silber an Arsen und Antimon gebunden enthalten und aus welchen die edlen Metalle durch Auslaugen mit Natriumthiosulfat nicht gewonnen werden können, entweder nach der Behandlung mit Thiosulfat oder sofort mit einer Lösung behandelt, welche durch Mischen von Thiosulfat mit einer Kupferlösung hergestellt wird. Am besten eignet sich Kupfersulfat. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$4Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = 2CuS_2O_3 . Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3$$

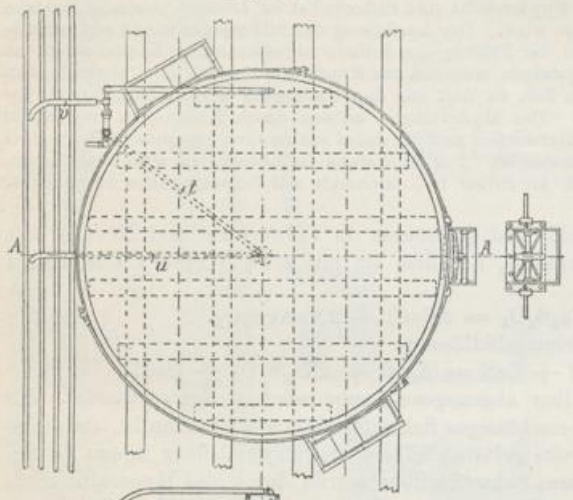
ein Natriumkupferthiosulfat, in welchem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann.

Die Natriumthiosulfatlösungen, welche man zur Laugerei in grossem Maassstabe anwendet, enthalten höchstens 2 Proc. Natriumthiosulfat; bei Erzen mit geringem Silbergehalte geht man sogar bis auf 0,7 Proc. herunter. Die Laugen sind am wirksamsten bei Temperaturen

1) Vgl. J. 1885, 144; 1886, 198; 1887, 438; 1891, 255; besonders 1893, 326; ferner 1896, 209.

von 35° bis 50°. Da die Laugen sich allmählich zersetzen, so müssen sie durch zeitweisen Zusatz von frischem Natriumthiosulfat in ihrer ursprünglichen Wirksamkeit erhalten werden. In der Natriumkupferthiosulfatlösung ist das Verhältniss von $CuSO_4 + 5 H_2O$ zu $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$ wie 1 : 3 bis 1 : 4. Man stellt die Lösung des Salzes entweder in besonderen Gefässen oder in den Laugegefässen selbst in dem Raume über der Erzschicht her. Bei rohen Erzen und bei solchen, welche saure Laugen liefern, enthält die Lösung 0,6 bis 1,2 Proc. Kupfersulfat, bei Erzen, welche kalkhaltig (alkalisch) sind, 0,1 bis 0,33 Proc. Auf 1 k in der Lauge enthaltenen festen Natriumkupferthiosulfats rechnet man 115 bis 124 g Silber für 1 t Erz. — Die Schwefelnatriumlauge stellt man durch Auflösen von Schwefel in conc. Natronlauge in gusseisernen Gefässen bei einer Temperatur von 100° her. Die Menge des Schwefels, welcher in kleinen Portionen in die Lauge eingetragen werden muss, soll $^2/_3$ des Gewichtes des Natrons betragen. Die Schwefelcalciumlauge stellt man durch Kochen von Schwefel und Kalkmilch in Gefässen aus Gusseisen her (1 Th. Schwefel, $1^1/_3$ Th. reinen Kalk und 10 Th. Wasser). Die Dichte der Lauge soll mindestens 5° B. sein. Die Lauge enthält das Schwefelcalcium als CaS_5. Die Laugegefässe werden gewöhnlich aus Holz hergestellt. Die Laugegefässe (Fig. 250 u. 251) besitzen einen aus zwei Lagen bestehenden Filterboden. Die untere Lage besteht aus Mattengeflecht, die obere aus Segeltuch. Der Filterboden ruht auf einer Reihe Rohrstäbe, welche auf den eigentlichen Boden des Fasses festgeschraubt sind. Zum Zwecke der gleichmässigen Vertheilung der durch das Filter hindurchdringenden Flüssigkeit auf den Boden des Fasses sind in den Roststäben Durchbrechungen angebracht, welche einen Durchgang der Flüssigkeit gestatten. Die Einführung der verschiedenen Laugeflüssigkeiten in die Fässer geschieht durch darüber angebrachte Holzgerinne, das Auslassen durch eine Oeffnung in der Mitte des Bodens, durch welche ein mit Asphaltfirniss überzogenes Rohr aus Schmiedeisen durchgesteckt ist. An dieses Rohr sind in verschiedenen Höhen zwei Kautschukschläuche angeschlossen. Der obere Schlauch *u* führt die Flüssigkeit unmittelbar in das vor den Fässern befindliche, der Länge nach in drei Abtheilungen getheilte Ablassgerinne. Der untere Schlauch *t* endigt in ein Körting'sches Strahlgebläse, welches die Flüssigkeit sowohl in das vor den Fässern laufende dreitheilige Ablassgerinne als auch in das über den Fässern liegende Gerinne (Einführungsgerinne) führen kann. Im ersteren Falle muss der Schlauch *v*, eine Fortsetzung des Schlauches *t*, geöffnet und der Schlauch *u* verstopft, im letzteren Falle müssen *v* und *u* verstopft werden, während das Ventil *s* im senkrechten Theile des Rohres zu öffnen ist. Das Verschliessen der Schläuche geschieht durch Holz-

Fig. 250.



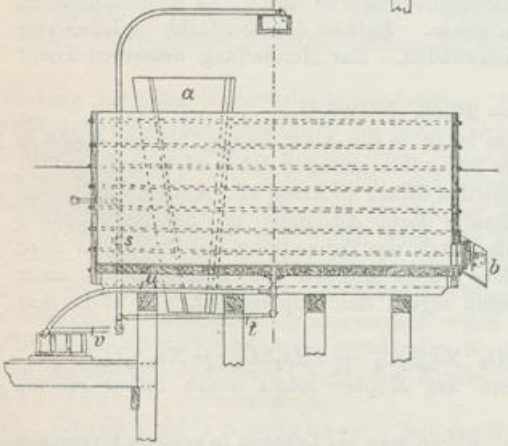


Fig. 251.

pfropfen. Von den drei Abtheilungen des Ablassgerinnes führt die eine das erste Waschwasser in die Fällgefässe, die andere führt die silberhaltigen Laugen in die Fällgefässe und die dritte dient zum Wegleiten des metallfreien Waschwassers. Die ausgelaugten Erze werden entweder mit Hilfe von Schaufeln aus den Laugegefässen entfernt, oder sie werden herausgeschwemmt. Im ersteren Falle werden sie in die Lutte *a* geschaufelt, unter welcher sich Wagen zu ihrer Aufnahme befinden; im letzteren Falle werden sie durch das Gerinne *b* entfernt. — Die Fällgefässe sind cylindrische Holzbottiche von 3 m Durchmesser und 2,7 m Tiefe. Die Entfernung der Flüssigkeit geschieht durch ein Rohr, dessen Ausflussöffnung sich durch Drehung vermittels eines Hebers beliebig senken lässt.

Die gerösteten Erze werden zuerst mit kaltem Wasser behandelt, um die darin löslichen Verbindungen der unedlen Metalle zu entfernen. Dann folgt die Laugung mit Thiosulfaten und schliesslich wieder eine Laugung mit Wasser. Bei dem Russel-Verfahren folgt nach der ersten Laugung mit Wasser das Laugen mit Natriumthiosulfat zur Auslaugung des Chlorsilbers, dann das Laugen mit Natriumkupferthiosulfat zum Auslaugen des Silbers aus seinen Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen, sowie aus Arseniaten und Antimoniaten des Silbers, soweit die letzteren nicht schon durch Natriumthiosulfat in Lösung gebracht sind, und von gediegenem Silber und Gold, soweit diese Körper nicht vom Natriumthiosulfat gelöst worden sind. Dem Laugen mit Natriumkupferthiosulfat folgt ein Nachlaugen mit Natriumthiosulfat und dann ein Laugen mit Wasser. Ungeröstete Erze werden beim Russel-Verfahren ohne weiteres mit Natriumkupferthiosulfat, dann mit Natriumthiosulfat und schliesslich mit Wasser behandelt.

Die erste Laugung mit Wasser geschieht entweder von oben oder von unten. Das Laugen von oben wird angewendet, wenn nur geringe Mengen in Wasser löslicher Silberverbindungen in den Erzen enthalten sind, oder wenn die Lösung grösserer Mengen von Silber durch das Wasser nicht unbequem ist. Man lässt in diesem Falle so lange Wasser in das Laugegefäss treten, bis es vollständig gefüllt ist, bis also auch der Raum über der Erzschicht im Wasser steht. Nach einiger Zeit lässt man die Flüssigkeit bis zur Oberfläche der Erzschicht ablaufen. Dann lässt man nach vorgängigem Verschlusse der Ablassöffnung frisches Wasser bis zur vollständigen Füllung des Laugegefässes zutreten. Nach einiger Zeit lässt man die Flüssigkeit wieder bis zur oberen Fläche der Erzschicht niedersinken und füllt dann wieder neues Wasser zu. In dieser Weise fährt man bis zur gänzlichen Entfernung der in Wasser löslichen Salze aus der Erzschicht fort. Das Laugen von unten wird angewendet, wenn Mangel an Wasser vorhanden ist oder wenn nur wenig Silber aus den Erzen ausgelaugt werden soll.

Das Laugen mit Thiosulfaten geschieht stets von oben. Bei rohen Erzen wendet man sofort Natriumkupferthiosulfat an und lässt dann eine Laugung mit Natriumthiosulfat nachfolgen. Bei gerösteten Erzen, welche keinen Aetzkalk enthalten, wendet man zuerst Natriumthiosulfat, dann Natriumkupferthiosulfat und schliesslich wieder Natriumthiosulfat an, um dann noch ein Auswaschen mit Wasser nachfolgen zu lassen. Enthalten die Erze Aetzkalk, so wendet man zuerst Natriumkupferthiosulfat an, welches Salz den schädlichen Einfluss des Kalkes auf das Silberausbringen beseitigt. Es empfiehlt sich in diesem Falle, zuerst eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat zu dem Erze zu setzen, um die Natriumkupferthiosulfatlauge auf ihrem Kupfergehalte zu erhalten.

Aus dem ersten Waschwasser schlägt man die unedlen Metalle und das Silber entweder als Schwefelmetalle oder als Metalle nieder. Die Sulfide von Natrium und Calcium wendet man als Fällungsmaterial an, wenn das Wasser in Folge eines Gehaltes an Natron oder Kalk alkalisch ist. In diesem Falle ist es frei von Chloriden und Sulfaten der unedlen Metalle, so dass man einen verhältnissmässig reinen Niederschlag von Silbersulfid erhält. Bei neutralem oder saurem Waschwasser ist die Anwendung von Sulfiden als Niederschlagsmittel wenig empfehlenswerth, weil dann im Wasser beträchtliche Mengen von unedlen Metallen enthalten sind, welche gleichfalls mit dem Silber niedergeschlagen werden. Eisen empfiehlt sich besonders bei Anwesenheit von Kupfer im Waschwasser. Das fein zertheilte Cementkupfer befördert in diesem Falle die Ausfällung des Silbers.

Die Thiosulfatlösungen können ausser Silber und Gold noch Kupfer, Blei, Antimon, Arsen und Calcium enthalten. Eisen, Zink und Mangan sind bereits durch die Laugung mit Wasser aus den Erzen entfernt worden und daher in den Thiosulfatlaugen nicht mehr vorhanden. Das Kupfer der letzteren stammt theils aus dem Natriumkupferthiosulfat, theils aus dem in den gerösteten Erzen enthaltenen Kupferchlorür, das Blei aus dem Bleisulfat der gerösteten Erze, Antimon und Arsen aus den Antimoniaten bez. Arseniaten der gerösteten Erze, Calcium aus dem Calciumsulfat und Kalk der gerösteten Erze. Falls die Laugen keine Kalksalze enthalten, lässt sich das in ihnen enthaltene Blei durch Natriumcarbonat als Bleicarbonat ausfällen. Die Ausfällung geschieht in hölzernen Fässern unter Umrühren mit einem hölzernen Stock. Das niedergeschlagene Bleicarbonat wird in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt. Ein

Ueberschuss von Natriumcarbonat ist zu vermeiden, weil er nach dem Ausfällen der Edelmetalle durch Schwefelnatrium neutralisirt werden muss.

Das Ausfällen der Edelmetalle durch Natrium- bez. Calciumsulfid geschieht gleichfalls unter Umrühren mit einem hölzernen Stock. Man lässt den Niederschlag 1 bis 4 Stunden lang absetzen und entfernt dann die Flüssigkeit durch das drehbare Rohr. Die Fällungsmittel dürfen nicht im Ueberschusse angewendet werden, weil sonst bei der Wiederbenutzung der Flüssigkeiten zum Auslaugen der Edelmetalle die letzteren in den Lösegefässen niedergeschlagen werden und in den Erzen zurückbleiben. Man setzt deshalb, falls ein Ueberschuss des Fällungsmittels in den Laugen vorhanden ist, zu den letzteren neue Mengen silberhaltiger Laugen. Sind in der Erzsäule Sulfide zurückgeblieben, sei es in Folge eines Ueberschusses von Natriumsulfid in den Laugen, sei es in Folge einer mangelhaften Trennung der niedergeschlagenen Sulfide von der Flüssigkeit, so werden sie durch Natriumkupferthiosulfatlauge in Lösung gebracht. Bei Anwendung von Natriumsulfid als Fällungsmittel wird, falls Kalksalze in der Lauge vorhanden sind, Schwefelcalcium niedergeschlagen, jedoch erst nach vorgängiger Ausfällung von Gold, Silber und Kupfer. Der Sulfidniederschlag wird zuerst in einer Filterpresse von dem grössten Theile der anhängenden Flüssigkeit befreit und dann in den oben beschriebenen Trockenkammern getrocknet. Die Sulfide werden in Muffelöfen oder in Flammöfen oxydirend geröstet, um den Schwefel zu entfernen. Das Röstgut wird entweder in Graphittiegeln mit Borax und Eisen geschmolzen oder in Blei eingetränkt, welches das Silber aufnimmt und abgetrieben wird. Beim Tiegelschmelzen erhält man unmittelbar Silber, während man beim Eintränken des Röstgutes erst Werkblei erhält, aus welchem das Silber durch das Treibverfahren gewonnen wird.

Feinbrennen des Silbers. Das Silber, wie es durch Amalgamation, durch Bleiarbeit oder durch Niederschlagen aus seiner Lösung dargestellt ist, enthält noch andere Metalle. Enthält das Silber nur noch Blei, so ist das Feinbrennen ein fortgesetzter Treibprocess. Macht dagegen das Blei nicht den überwiegenden Bestandtheil der Verunreinigungen aus, so wird dem Silber erst durch Schmelzen ein Zusatz von Blei gegeben und darauf erst die Oxydation vorgenommen. Im Allgemeinen lassen sich unterscheiden 1) das Feinbrennen in Testen, d. h. Schalen oder eisernen Ringen, welche mit Knochenasche ausgefüttert sind, vor dem Gebläse; 2) das Feinbrennen unter der Muffel; 3) das Feinbrennen im Flammofen; letzteres Verfahren ist das vortheilhafteste und einfachste. — Man schmilzt auch das Blicksilber mit Silbersulfat im Graphittiegel (J. 1888, 343).

Reines Silber (Feinsilber) hat eine rein weisse Farbe und starken Glanz, welcher durch Politur noch erhöht wird. Es ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold. Es ist ausserordentlich dehnbar und geschmeidig und übertrifft in dieser Beziehung mit Ausnahme des Goldes alle übrigen Metalle. Sehr geringe Beimischungen anderer Metalle vermindern die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit; ein Kupfergehalt ist dagegen nicht nachtheilig, ein Goldgehalt sogar vortheilhaft, sehr nachtheilig ist dagegen ein Gehalt von Blei, Antimon und Selen. Das spec. Gewicht des Silbers ist ungefähr 10,5 und kann durch Hämmern bis auf 10,62 erhöht werden. Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei 962 bis 971° (J. 1898). Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich das Silber. Im geschmolzenen Zustande und bei Luftzutritt löst das Silber Sauerstoff, welches erst bei dem Erkalten des Silbers, oft mit Geräusch und unter Umherspritzen von flüssigem Silber, entweicht (Spratzen). Enthält das Silber eine geringe Menge Blei oder etwa 1 Proc. Kupfer, so erstarrt es ruhig mit concaver Oberfläche, indem es nach dem Erkalten ein geringeres Volumen einnimmt als im geschmolzenen Zustande. Das Silber wird von schwachen Säuren nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte, von concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen gelöst.

Statistik. Die deutsche Silberproduction hat ihren Ursprung in dem im Jahre 972 eröffneten Rammelsberg bei Goslar; von dort ist sie nach Freiberg (der Sage nach) übertragen worden. Der Harz mit Mansfeld und das Erzgebirge sind sowohl in früheren Zeiten als auch jetzt noch die Hauptsilberproducenten Deutschlands.

Die Silberproduction Deutschlands betrug:

von 1493	bis 1520	11 072	k	das	Jahr	(Durchschnitt)
„ 1601	„ 1620	10 400	„	„	„	„
„ 1621	„ 1640	6 000	„	„	„	„
„ 1701	„ 1720	15 335	„	„	„	„
„ 1801	„ 1840	20 919	„	„	„	„
„ 1841	„ 1850	36 000	„	„	„	„
„ 1851	„ 1855	48 960	„	„	„	„
„ 1856	„ 1860	61 510	„	„	„	„

von 1861	bis 1865	68 000 k	das Jahr	(Durchschnitt)	
„ 1866	„ 1870	89 125 „	„	„	„
„ 1871	„ 1875	143 080 „	„	„	„
	1878	167 659 „	„	„	„
	1882	213 982 „	„	„	„
zusammen von 1493	bis 1882	9 120 064 k	=	1 610 374 000	Mark
	1883	233 884 „	=	35 087 897	„
	1884	248 116 „	=	37 055 861	„
	1885	309 418 „	=	44 137 793	„
	1886	319 598 „	=	42 708 000	„
1493	bis 1886	10 231 080 k	=	1 769 363 551	Mark.

Nach Soetbeer betrug die Gesammtausbeute der verschiedenen Länder an Gold und Silber zwischen den Jahren 1493 und 1875:

in	Silber	Gold
Deutschland	7 904 910 k	—
Oesterreich	7 770 135 „	460 650 k
Verschiedenen europäischen Ländern	7 382 000 „	—
Russisches Reich	2 428 940 „	1 033 655 „
Afrika	—	731 600 „
Mexico	76 205 400 „	265 040 „
Neu-Granada	—	1 214 500 „
Peru	31 222 000 „	163 550 „
Potosi (Bolivien)	37 717 600 „	294 000 „
Chile	2 609 000 „	263 000 „
Brasilien	—	1 037 050 „
Vereinigte Staaten	5 271 500 „	2 026 100 „
Australien	—	1 812 000 „
Sonstig	2 000 000 „	151 000 „
Zusammen	180 511 485 k	9 453 345 k

Silberproduction. Hüttenproduction (I) und Bergwerksproduction (II) [1]) in t (1000 k).

Productionsländer	1890		1892		1894		1896		1897	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Deutschland	402,9	182,1	489,3	212,1	444,2	193,0	428,4	183,3	448,0	171,0
Grossbritannien	[2])400,0	9,1	[2])540,0	5,3	[2])600,0	7,9	[2])310,0	8,2	[2])375,0	7,2
Frankreich	71,1	71,1	103,2	92,7	97,0	26,1	70,5	16,4	80,4	16,4
Oesterreich-Ungarn	53,0	50,6	55,0	55,1	58,3	83,5	59,7	58,0	66,8	61,3
Belgien	[2]) 54,0	—	[2]) 57,0	—	67,0	—	59,4	—	75,7	—
Spanien	46,0	[2]) 51,5	55,7	46,3	85,0	63,6	64,6	179,8	131,0	179,8
Italien	34,4	10,1	43,0	39,8	58,6	28,9	35,9	27,2	42,8	22,9
Russland	14,5	15,0	9,5	14,5	8,6	8,6	10,5	10,5	8,9	8,9
Schweden	4,5	4,2	5,2	—	2,9	2,9	2,1	0,6	2,2	0,6
Norwegen	5,0	5,5	4,8	4,5	4,9	4,7	4,7	5,0	[2]) 5,0	5,0
Türkei	[2]) 1,3	[2]) 1,3	[2]) 1,3	[2]) 6,3	1,5	1,5	[2]) 1,5	7,0	[2]) 1,5	7,0
Griechenland	—	—	—	2,0	—	35,4	—	32,0	—	32,0
Europa	1086,7	400,5	1364,0	478,6	1428,0	456,1	1047,3	528,0	1237,3	512,1
Ver. St. v. Nordamer.	1910,4	1695,5	2344,3	1975,5	2136,4	1539,9	2932,0	1830,3	3112,0	1675,6
Mexico	832,2	1211,6	840,5	1228,9	1061,7	1463,4	1189,0	1420,0	1355,0	1677,0
Centr.-u. Südamerika	[2])450,0	523,3	[2])500,0	590,9	[2])500,0	1012,0	[2])500,0	804,4	[2])500,0	1084,2
Canada	—	12,5	—	10,7	—	26,4	—	99,7	—	172,9
Amerika	3192,6	3442,9	3684,8	3806,0	3698,1	4041,7	4621,0	4154,4	4967,0	4609,7
Australien	54,5	258,2	75,0	418,1	210,0	562,3	253,0	471,6	213,5	496,3
Japan	52,9	42,5	[2]) 35,7	[2]) 55,0	60,9	60,9	78,0	78,0	[2]) 78,0	78,0
Gesammtproduction	4386,7	4144,1	5159,5	4757,7	5397,0	5121,0	5999,3	5232,0	6495,8	5696,1

1) Nach den Angaben der „Metallgesellschaft“ und der amerikanischen Münzdirectors.
2) Geschätzt.

Silberlegirungen. Silber bildet mit Blei, Zink, Aluminium, Wismuth, Zinn, Kupfer, Gold u. a. Metallen Legirungen. Die wichtigste der Legirungen ist die mit Kupfer, weil das reine Silber als zu weich und daher meist mit Kupfer legirt verarbeitet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber.

In Deutschland bezeichnete man früher den Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber durch Angabe der Lothe, welche in der Mark enthalten sind. Eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark enthält Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen: 12löthig hiess z. B. Silber, welches in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. Seit 1870 bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an. Durch den Münzfuss eines Landes wird der Feingehalt (Korn) und das Gewicht (Schrot) bestimmt und angegeben, wie viel einer gewissen Art Münzstücke aus einer feinen Mark geprägt werden sollen [1]).

Deutsche Silbermünzen. Nach dem Deutschen Reichsmünzgesetze vom 4. Dec. 1871 und 9. Juli 1873 ist der Feingehalt der Fünfmarkstücke, Zweimarkstücke, Einmarkstücke und der Fünfzig- und Zwanzig-Pfennigstücke 0,900.

Es enthalten
40 Fünfmarkstücke
100 Zweimarkstücke
200 Einmarkstücke
400 Fünfzigpfennigstücke
1000 Zwanzigpfennigstücke
} 1 k Feinsilber

oder es wiegen 180 Mark Silbermünzen 1 k.

Es enthält	1 Fünfmarkstück	25 g	Silber	und	wiegt	27,77 g
	1 Einmarkstück	5 „	„	„	„	5,55 „
	1 Halbmarkstück	2,5 „	„	„	„	2,77 „

Vor der Einführung der Reichsmünzen wurden in Deutschland aus 1 Pfd. Feinsilber 30 Thaler (= 90 Mark) geprägt, nach dem Reichsgesetze vom 4. Dec. 1871 aber 100 Mark (= $33^1/_3$ Thaler). Während aus 1 k Silber für 200 Mark Münzen geprägt werden, kostet 1 k Silber zur Zeit nur 80 bis 90 Mark. In Deutschland wurden von 1871 bis 1897 für 508 Millionen Mark Silbermünzen geprägt [2]).

In den Ländern des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Griechenland und die Schweiz), welchen sich nach der Revolution von 1868 Spanien und ferner auch Rumänien angeschlossen haben, prägt man aus 1 k Silber von 0,900 200 Franken (= $222^2/_9$ Franken aus 1 k Feinsilber); die 1- und 2-Frankenstücke, ebenso auch die 50- und 20-Centimesstücke werden seit 1865 nur zu 0,835 Silbergehalt ausgeprägt. (1 k Silber von 0,900 = 20 Fünffrankenstücken.) In England prägt man aus einem Troy-Pound (= 373,248 g) Silber von 0,925 66 Schilling, aus einem Troy-Pound Feinsilber $71^{13}/_{37}$ Schilling.

Versilbern. Das Ueberziehen von Metallen mit Silber oder das Versilbern kann geschehen 1) durch Plattiren, 2) durch Feuer (Feuerversilberung), 3) auf kaltem, 4) auf nassem und 5) auf galvanischem Wege. — Um Kupferblech mit einer Schicht von Silber zu überziehen (Plattiren), bringt man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Kupfers eine Auflösung von Silbernitrat, wodurch eine dünne Silberschicht entsteht. Auf diese Schicht bringt man eine Silberplatte, glüht beide und streckt sie dann unter Walzen; Kupferdraht lässt sich schon übersilbern, indem man auf denselben Silberblech legt und ihn dann heiss durch cannellirte Walzen gehen lässt.

Das Versilbern im Feuer geschieht mit Hilfe eines Silberamalgams oder eines Gemenges von 1 Th. gefälltem Silber, 4 Th. Salmiak, 4 Th. Kochsalz, $^1/_4$ Th. Quecksilberchlorid, welches man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Metalles aufreibt; aus dem Ueberzuge von Silberamalgam wird das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Zum Versilbern der Knöpfe empfiehlt man einen Teig von 48 Th. Kochsalz, 48 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Quecksilberchlorid und 2 Th. Chlorsilber.

---

1) Alle Silbermünzen, welche bis etwa zum J. 1830 geprägt sind, enthalten mehr oder weniger Gold. Es lohnte sich aber nicht, so lange nur die trockene Scheiduug bekannt war, Silber mit unter 3 g Gold in 1 k Silber zu scheiden. Seit der Einführung der nassen, besonders der elektrischen, Scheidung scheidet man sogar noch 0,4 g Gold in 1 k Silber mit Nutzen. Man lässt aber das Gold in denjenigen Münzen sitzen, deren Goldgehalt zu gering ist.

2) Das Justiren der Münzplättchen geschieht jetzt vielfach durch Elektricität, vgl. J. 1881, 130; 1884, 1327; auch E. Schlösser: Die Münztechnik (Hannover 1884).

Zu Versilberung auf kaltem Wege wird die gereinigte Oberfläche des zu versilbernden Metalles mit einem mit Wasser angefeuchteten Gemenge von gleichen Theilen Chlorsilber, Kochsalz, $^2/_3$ Kreide und 2 Th. Potasche mittels eines Korkes angerieben, bis die gewünschte Silberfarbe zum Vorschein gekommen ist. Nach W. Stein soll man 1 Th. salpetersaures Silber mit 3 Th. Cyankalium zusammenreiben und so viel Wasser hinzusetzen, dass ein dicker Brei entsteht, welchen man mit einem wollenen Lappen rasch und gleichförmig aufreibt. Bei der auf nassem Wege bewirkten Versilberung oder dem Silbersud wird das zu versilbernde Metall in eine siedend heisse Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz mit $^1/_4$ Chlorsilber gebracht, bis die Versilberung hinreichend eingetreten ist.

Zum galvanischen Versilbern trägt man gut ausgewaschenes, frisch gefälltes Chlorsilber in Cyankaliumlösung (100 g Cyankalium auf 1 *l* Wasser) ein, so viel sich darin aufzulösen vermag, und setzt zu dieser Lösung eine gleiche Menge Cyankaliumlösung. Die galvanische Versilberung ist auf Kupfer, Glockengut, Messing, Tombak, Roh- und Stabeisen direct mit gutem Erfolge ausführbar; Zinn, Zink und polirter Stahl müssen dagegen vorher galvanisch verkupfert werden, wenn die Versilberung dauerhaft sein soll. Beliebt sind die aus Neusilber (und Britanniametall) hergestellten und galvanisch versilberten Gegenstände, welche unter dem Namen Alfenide (Chinasilber) in dem Handel vorkommen. Auf 1 qm Metallfläche hat man von 1,0 bis zu 22,0, ja selbst 240 g Silber niedergeschlagen, so dass die Dicke der Silberschicht mithin $^1/_{9400}$, $^1/_{450}$, $^1/_{42}$ mm betrug. Man gibt den galvanisch versilberten Metallwaaren zuweilen einen schwachen Ueberzug von Palladium zur Verhütung des Schwarzwerdens durch Schwefelwasserstoff.

Das mitunter gebräuchliche Schwarzfärben von silbernen Gegenständen, das sogen. Oxydiren oder Galvanisiren des Silbers, wird entweder durch Schwefel oder durch Chlor bewirkt; ersterer gibt einen blauschwarzen, letzterer einen braunen Ton. Die Färbung durch Schwefel wird durch Eintauchen des Gegenstandes in Schwefelkaliumlösung, die durch Chlor durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol und Salmiak hervorgebracht.

Gold.

Vorkommen. Das Gold findet sich fast nur gediegen, theils auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, vorwiegend auf Quarzgängen, meist aber als Seifen- oder Waschgold (Goldsand), als Staub oder in Körnern, Blättchen und abgerundeten Stücken im Sande der Flüsse[1]) und im Seifengebirge, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande, dessen Hauptmasse aus Thon und Quarzsand besteht, zwischen welchen Glimmerblättchen, Gerölle von Syenit, Chloritschiefer, Körner von Chromeisen und Magneteisen, Spinell, Granat u. s. w. sich befinden. Im gediegenen Zustande enthält es stets mehr oder weniger Silber, wie folgende Analysen zeigen:

	Siebenbürgen	Südamerika	Sibirien	Californien	I. Australien	II. Australien
Gold	64,77	88,04	86,50	90,60	99,2	95,7
Silber	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
Eisen und andere Metalle	—	—	0,30	0,34	0,28	0,2

Ausserdem trifft man das Gold häufig im gediegenen Tellur und Tellursilber, zuweilen im Rothgültigerz, in Schwefelkies, Kupferkies, im Antimonglanz, in der Zinkblende, dem Arsenkies (z. B. dem vom Reichenstein in Oberschlesien) und Bleiglanz. Nach Liversidge u. A. enthielt 1 cbm Meerwasser an der Küste von Neusüdwales bis 65 mg Gold; darnach enthält der ganze Ocean etwa 100 000 000 t Gold. (J. 1893, 228; 1896, 212 u. 287.)

Goldgewinnung. Früher wurde die grösste Menge aus dem Goldsande oder verwitterten goldhaltigen Felsarten, den Goldseifen, durch Auswaschen gewonnen. Man füllte Näpfe mit dem goldhaltigen Sand und schüttelte diesen so lange im Wasser, bis die grösste Menge des Sandes fortgewaschen war. In Californien geschieht das Losspülen der Goldalluvionen mit Hilfe starker Wasserstrahlen und Einleiten des Schlamm-, Sand- und Geröllestromes in lange Gerinne *(Sluice)*, in denen die Goldtheilchen zu Boden sinken (J. 1886, 205).

---

1) Auch im Sande des Ober-Rheins (von Basel bis Speyer und Ludwigshafen) findet sich Gold („Rheingold"). Die vor einigen Decennien (unter König Ludwig I.) in München aus solchem Golde geprägten Dukaten trugen die Inschrift: *„Sic fulgurant littora Rheni!"*

Die Ausziehung des Goldes aus dem Goldsande durch Quecksilber wird in sogen. Quick- oder Goldmühlen vorgenommen, in welchen der durch Wasser aufgeschwemmte Sand in vielfache Berührung mit dem Quecksilber kommt (J. 1885, 156). Versuche, die Amalgamation durch Elektricität[1]) zu befördern, haben sehr wenig Erfolg gehabt. Das erhaltene Goldamalgam wird durch Pressen vom überschüssigen Quecksilber befreit und das zurückbleibende Amalgam in eisernen Retorten oder Glockenöfen erhitzt. Durch Anwendung von amalgamirten Kupferplatten hinter dem Zerkleinerungsapparat (meist Stampfmühlen, in welche zugleich Quecksilber gebracht wird) ist die Goldgewinnung verbessert.

Die sogen. Eintränkungsarbeit besteht darin, dass man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und schmilzt. Den erhaltenen Rohstein röstet man abermals, schmilzt ihn nach dem Rösten mit Bleiglätte, welche das in dem Rohstein enthaltene Gold aufnimmt und von letzterem durch Abtreiben geschieden wird.

In Ungarn werden z. B. die kiesigen Erze, mit Ausnahme der goldreichsten Kiese, in Schlieg- und Stufferzform gemeinschaftlich in Haufen geröstet, das Röstgut wird mit quarzigen Silbererzen oder reinem Quarz und Kalkstein in 8 m hohen 2- und 4förmigen Rundöfen auf Rohstein verschmolzen, dieser geröstet und mit in Fortschaufelungsöfen gerösteten Bleierzen, bleiischen Producten, in Plattenöfen vorgerösteten Kiesschliegen (Goldschliegen) und reichen quarzigen Erzen durch Reichverbleiung auf Werkblei mit 300 bis 700 g güldischem Silber in 100 k und Reichverbleiungsstein mit 80 g Silber in 100 k, 10 bis 12 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer verschmolzen. Das gesaigerte Werkblei kommt zur Zinkentsilberung oder Abtreibarbeit, zu letzterer, wenn mit über 350 g Silber; die Zinksilberbleilegirung wird gesaigert und dann abgetrieben und der zinkhaltige Abstrich in die Steinarbeit gegeben; die Entzinkung des entsilberten Bleies geschieht durch ein Gemenge von Bleisulfat und Kochsalz, das Antimon entfernt man dann durch Polen. Der Reichverbleiungslech wird geröstet mit bleiischen kupferhaltigen Vorschlägen im Schachtofen auf Werkblei und zweiten Verbleiungsstein, dann letzterer nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen und Kupfererzen auf 1. Entsilberungsstein durchgesetzt, dann letzterer nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen auf Werkblei und Kupferstein mit 30 bis 40 Proc. Kupfer und 2 bis 3 Proc. Blei. Dieser wird nach 12- bis 13maliger Röstung auf Schwarzkupfer mit 8 bis 10 g Güldischsilber in 100 k (0,008 bis 0,010 Proc.) verschmolzen. Das beim Abtreiben erfolgende Blicksilber wird in Graphittiegeln umgeschmolzen und mittels Schwefelsäure geschieden (J. 1888, 353).

Weitaus wichtiger ist das Lösen des Goldes mit Chlor, Brom und Cyankalium und Fällen mit Kohle, Zink u. dgl. oder elektrolytisch.

Nach Newbery und Vautin (J. 1888) wird das Gold durch Chlorwasser unter Druck ausgelaugt. Das kleinkörnige goldhaltige Erz wird mittels Rührwerks *A* (Fig. 252) in die Lösekessel *B* (Fig. 252 u. 253) geleitet, welche langsam gedreht werden. Die eisernen Wandungen dieser Kessel sind auf der inneren Seite zum Schutze gegen die Einwirkung des Chlors mit Blei bekleidet. Zur Einführung des zu behandelnden Erzes dient ein Mannloch *D* und zur Einleitung des Chlorgases und der von der Pumpe *C* gelieferten Pressluft das Ventil *E*. — Ist die Auslaugung vollendet, so wird das in den Kesseln *B* noch enthaltene Gemenge von Gas und Luft nach einem mit Kalkwasser gefüllten Bottich *G* geleitet. Dann werden die Kessel *B* nach Oeffnung der Mannlöcher in die Filterbottiche *F* entleert. Hier erfolgt die Scheidung der flüssigen Goldlösung von den erdigen Stoffen, indem die Filtrirung entweder in der Richtung nach unten (Fig. 254) oder in der Richtung nach oben (Fig. 255) geschieht. In beiden Fällen besteht das Filterbett *M* aus einem rostartig durchbrochenen Holzboden, welcher mit Canevas oder einem Asbestgewebe bedeckt ist. Der Filterbottich nach Fig. 254 kann offen bleiben, derselbe nach Fig. 255 (Filtrirung nach oben) wird mit einem luftdicht schliessenden Deckel versehen; ersterer enthält das Filterbett *M* in seinem unteren Theile, letzterer in seinem oberen Theile bei *K*. Zur Beschleunigung der Filtrirarbeit wird die Flüssigkeit unter Anwendung einer Saugpumpe durch das

1) J. 1884, 211; 1885, 160; 1888, 354.

Filter gesaugt. Das Saugerohr *H* mündet bei Fig. 254 in den Raum zwischen Filterbett und Bottichboden und bei Fig. 255 in den Raum zwischen Filterbett und Bottichdeckel; bei Fig. 254 sind zwei Saugerohre *H* angegeben, die abwechselnd in Betrieb genommen werden können. Die filtrirte Goldflüssigkeit wird in eine Bütte *Q* geleitet, in welche ein Strahl Dampf oder Luft eingeführt wird, um freies Chlor, welches in der Flüssigkeit noch enthalten sein könnte, abzutreiben. Die Flüssigkeit gelangt endlich in die bei *R* angedeuteten Kohlenfilter, wo die Ausscheidung des metallischen Goldes und dessen Niederschlagung auf die Holzkohlenfüllung erfolgt:

$$4AuCl_3 + 3C + 6H_2O = 12HCl + 3CO_2 + 4Au.$$

Fig. 252.

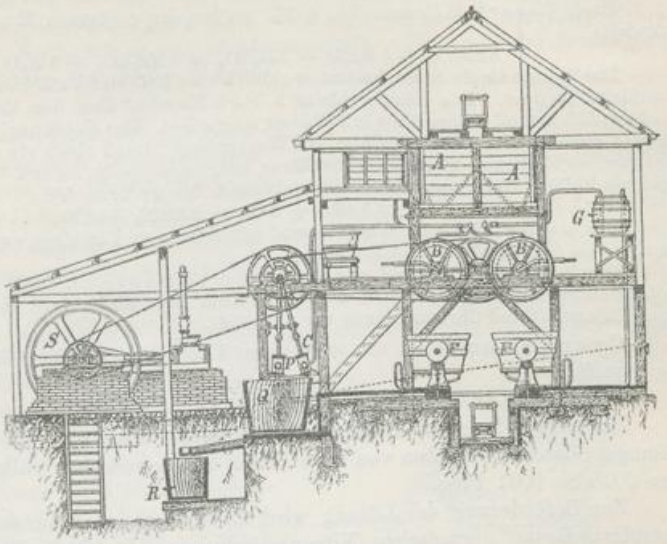


Fig. 253.

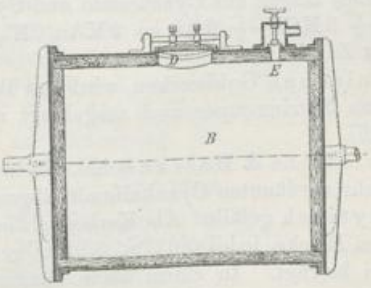


Fig. 254.

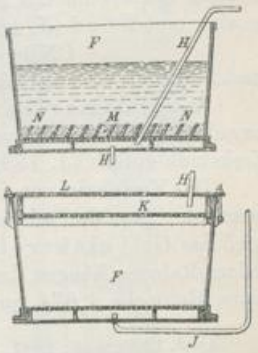


Fig. 255.

Die Erze der Phönix-Werke, ein Gemenge von Quarz, Pyrit, Schwerspath und geringen Mengen von Kupferkies, werden in Steinbrechern vorgebrochen, dann in kalifornischen Pochwerken (in welchen das Freigold durch Quecksilber amalgamirt wird) zerkleinert und darauf verwaschen. Die angereicherten Erze werden in Röstöfen mit umlaufenden Herden einer oxydirenden Röstung unterworfen, durch welche der Schwefel bis auf 0,25 Proc. entfernt wird.

Die Chlorationsvorrichtungen (Tonnen), mit Bleiblech gefütterte Cylinder aus Eisen, besitzen die nöthigen Eintrag- bez. Austragöffnungen. Der Einsatz besteht aus:

1 t geröstetem Erz,
450 bis 570 *l* Wasser,
18 bis 23 k Chlorkalk,
23 bis 28 k Schwefelsäure von 66° B.

Jeder Cylinder macht 20 Minuten-Umdrehungen. Nach 4- bis 8stündigem Umlauf ist die Chloration des Goldes beendigt. Nach beendigter Chloration wird der Inhalt in einen hölzernen, mit Blei gefütterten Filterkasten entleert. Letzterer besitzt einen aus durchlöcherten Ziegelsteinen bestehenden falschen Boden, welcher als Filter eine 15 bis 17 cm hohe Sand- oder Quarz-

schicht mit nach oben hin abnehmender Grösse der einzelnen Körner trägt. Nachdem die Goldlauge abfiltrirt und die Rückstände durch Auswaschen von anhaftendem Goldchlorid befreit sind, wird aus der Flüssigkeit das Gold durch Ferrosulfatlösung niedergeschlagen. Der röthlichbraune Goldniederschlag setzt sich im Laufe von 2 bis 3 Tagen zu Boden, wird auf einem Papierfilter ausgewaschen und dann in einem Tiegel zusammengeschmolzen. (Vgl. J. 1889, 318; 1894, 300.)

Nach Cassel-Hinman (J. 1897) werden die gerösteten Erze mit Bromid-Bromat behandelt:

$$NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$$

Das freiwerdende Brom besitzt angeblich eine bedeutend stärkere Angriffsfähigkeit als das käufliche Product. Die Lösung bleibt 3 bis 5 Stunden über dem Erze stehen, wird abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit Wasser ausgesüsst. Das Goldbromid enthaltende Filtrat lässt man in einem Gegenstrom von Chlor und Wasserdampf durch einen etwa 6 m hohen Thurm fallen, der aus gewöhnlichen glasirten Thonröhren zusammengesetzt ist und eine Anzahl gelochter Losböden enthält. Chlor macht nun die äquivalente Menge Brom frei:

$$2\,AuBr_3 + 3\,Cl_2 = 2\,AuCl_3 + 3\,Br_2.$$

Das letztere wird vom Wasserdampf mitgerissen und in einen zweiten Thurm geblasen, in dem es von Alkalihydrat absorbirt wird.

Zum Auslaugen von Gold aus Erzen empfiehlt Dupré (J. 1898) Thiosulfatlösung versetzt mit Eisenacetat; das gelöste Gold wird durch Zink oder Elektrolyse ausgefällt; derselbe schlug auch Thiosulfat und Chromatlösung vor (J. 1896).

Cyankalium[1]) ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Gold bei Gegenwart von Sauerstoff:

$$2\,Au + 4\,KCy + O + H_2O = 2\,AuKCy_2 + 2\,KOH$$

Bei Verwendung von Zink als Fällungsmittel laugt man mit 0,35proc. Cyankaliumlösungen, dann mit solchen von 0,08 Proc., bei elektrischer Fällung genügen Lösungen von 0,08 bis 0,01 Proc.

Zur Beförderung der Lösung wird Zusatz von cyansaurem Kalium, Ammoniumpersulfat, Brom, organischen Nitroverbindungen (J. 1896, 218) u. dgl. empfohlen. Kendall (J. 1896) verwendet Natriumsuperoxyd. Keith (J. 1895) laugt mit einer Lösung von 0,1 bis 0,5 Proc. Cyankalium und 0,6 k eines Quecksilbersalzes aus. Sulmann und Teed (J. 1898) laugen mit Cyanbromid und Cyankalium:

$$CNBr + 3\,KCN + 2\,Au = 2\,KAu(CN)_2 + KBr$$

und fällen die Lösung mit Zinkstaub.

In nordamerikanischen Goldwerken wird mit Bromcyan oder Cyankalium, zuweilen unter Zusatz von Natriumsuperoxyd ausgelaugt und mit Zinkabfällen oder Zinkstaub gefällt (J. 1896).

Das Verfahren von Siemens & Halske[2]) hat sich in Transvaal[3]) besonders bewährt. Aus den mit sehr verdünnten Cyankaliumlösungen hergestellten Goldlaugen wird das Gold elektrolytisch gefällt. Als Kathoden dienen dünne Bleibleche; auf jedem Rahmen hängen drei Bleche, jedes 0,61 × 0,92 m gross, so dass die Oberfläche eines Rahmens 1,674 qm beträgt. In einem Bade hängen 87 Rahmen, was einer

1) J. 1890, 414; 1891, 271; 1892, 241; 1893, 336; 1894, 284 u. 300; 1895, 255; 1896, 219 u. 287; 1897, 302 u. 311. Das Cyankalium veranlasst, in Schnittwunden eingeführt, schmerzhafte Geschwüre. Die Arbeiter, welche die Schlämme ausheben und schmelzen, sind dessen Einwirkung, namentlich an den Armen ausgesetzt und leiden an Kopfweh, Schwindel und allgemeiner Schwäche. Ferrocyankalium ist als Mittel dagegen empfohlen bei innerlicher Gabe und als Umschlag. Bei Vergiftungsfällen empfiehlt sich die Anwendung von gefälltem kohlensauren Eisen, erhalten durch Mischung von Sodalösung mit Eisenvitriollösung, wobei Berlinerblau entsteht. Cyanwasserstoffsäure lähmt sofort das Nervensystem; man giesst in solchem Falle kaltes Wasser aufs Rückgrat, lässt Ammoniak einathmen und sucht den Säuredampf zum Ausathmen zu bringen. (J. 1892, 243.)

2) J. 1894, 286; 1895, 257 u. 332; 1898, 261.

3) Ganz Afrika gab 1885 nur 2000 k Gold, 1889 gab Witwatersrand allein schon 11 892 k, 1892 = 37 813 k; 1897 gab Transvaal 85 342 k Gold, 1898 über 100 000 k; daher der „Raubzug" nach Transvaal. (J. 1894, 283; 1895, 256; 1896, 213; 1897, 306.)

Kathodenoberfläche von 145,64 qm für ein Bad entspricht. Jedes Blech wiegt 0,453 k, daher für einen Rahmen 1,359 k und für ein Bad 118 k Blei nothwendig sind. Durch Einwirkung des Stromes werden die Nichtmetalle an der Anode ausgeschieden, und wenn diese ein Metall ist, so beginnt dasselbe zu oxydiren. Kohle wäre als Anode gut geeignet, aber durch die Einwirkung des Stromes zerfällt sie nach und nach in Staub, welcher das Cyankalium zersetzt. Wird Zink als Anode verwendet, so bildet sich in der Lösung ein weisser Niederschlag von Zinkferrocyanid. Während der Auslaugung bildet sich stets in der Lauge eine kleine Menge von Ferrocyanid, welches mit dem bei der Goldausfällung an der Zinkanode entstandenen Zinkoxyd die Bildung des genannten Niederschlages verursacht. Beim Siemens-Halske-Processe werden Eisenbleche zur Herstellung von Anoden verwendet. Auch diese oxydiren während der Einwirkung des Stromes, und das entstandene Eisenoxyd bildet mit dem in der Lösung vorhandenen Ferrocyanid Berlinerblau. Der Niederschlag von Berlinerblau wird in Aetznatron aufgelöst, worauf die Lösung eingedampft wird. Der Rückstand wird dann mit Kaliumcarbonat geschmolzen, wobei sich Cyankalium ergibt. Es wird zur Goldfällung nur ein sehr schwacher Strom verwendet (0,6 Amp. auf 1 qm Kathodenoberfläche). Die Kathoden sind voneinander 5 cm entfernt und die Spannung beträgt 7 Volt. Bei Verwendung eines schwachen Stromes ist der Goldniederschlag hart und adhärirt an den Bleiblechen; die Anoden halten längere Zeit aus, da ihre Dauer mit der Stromstärke im Verhältnisse steht. In einer Laugereianlage, welche monatlich 3000 t Lauggut verarbeitet, werden im Durchschnitt für diese Zeit 489 k Eisen verbraucht. Ferner wird zur Erzeugung des Stromes nur eine unbedeutende Kraft in Anspruch genommen. Dieselbe wird mit 2400 Watt angegeben, und da 1 Pf. 746 Watt gleich ist, so entspricht die motorische Kraft $3^1/_2$ Pf., doch werden in Wirklichkeit 5 Pf. gebraucht.

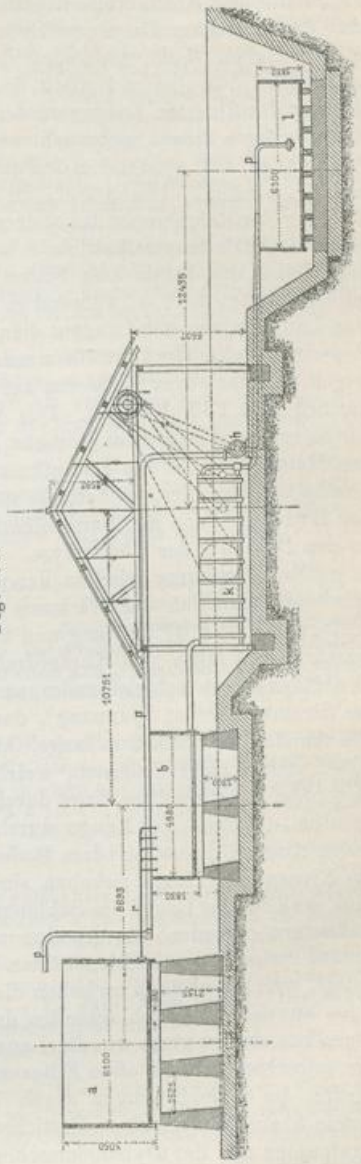


Fig. 256.

Die Extractionsanlage nach dem Siemens-Halske-Verfahren zeigt Fig. 256 im Schnitt. Die 5 Laugbottiche *a* sind aus 7,5 bis 10 cm dicken Dauben hergestellt. Die in den Laugbottichen angebrachten Filter bestehen aus 4 × 10 cm grossen Holzleisten, welche 30 cm auseinander gestellt sind. Sie sind am Boden des Bottichs mit Holzstiften befestigt und haben am unteren Theile eine Anzahl 2 cm hoher und 7,6 cm breiter Oeffnungen, welche das Zusammenfliessen der filtrirten Lösung gestatten. Auf die obere Fläche der Holzleisten

kommen 2,54 cm im Quadrat messende Holzstreifen zu liegen, welche 2,54 cm von einander entfernt sind. Nachdem auf diese Leisten eine zweite Lage derselben, jedoch quer zu liegen kommt, so werden auf diese Art durch die Holzstreifen Oeffnungen von 2,54 cm im Quadrat gebildet. Die beiden Lagen der Holzstreifen gehen nicht bis zu den Bottichwänden, sondern lassen hier ringsherum eine 3,8 cm breite Ringfläche offen, welche zum Theil mit gebogenen Holzstreifen ausgefüllt wird. Auf die beiden Lagen der Holzstreifen kommt nun das eigentliche aus Cocosnussmatte und Klettenreisern bestehende Filter. Ueber das Filter werden wieder wie auf der untersten Lage (am Boden) 2,64 × 7,62 cm Leisten angebracht, welche den Zweck haben, beim Austragen der Laugrückstände das Filter vor Beschädigung zu schützen. Vor jedem Bottich findet sich unten das Röhrensystem *r*, welches zur Ableitung der filtrirten Lösung zu den Klärbottichen *b*, die ausserdem als Behälter für die Goldlösungen dienen, gebraucht wird. Der Bottich *b* nimmt die starken Lösungen (die Reichlauge) auf, während in den andern Bottich die schwachen Lösungen (die Armlauge) geleitet werden. Die 3,2 cm im Durchmesser messenden Röhren *r* werden einmal zur Leitung der Reichlauge, das anderemal durch Umschaltung der Hähne für die Armlauge benutzt. Die Sammelbottiche *b* sind ähnlich construirt wie die Laugbottiche, nur sind sie kleiner und haben kein Filter und keine Austragsöffnung. Der Durchmesser derselben beträgt 4,88 m, während er bei den Laugbottichen 6,10 m gross ist. Zum Füllen der Laugbottiche mit Lauggut dient ein oberhalb derselben angebrachtes Geleise. Auf der einen Seite der Batterie werden die vollen Wagen auf einer schiefen Bahn aufgezogen und nach dem Entleeren auf der anderen Seite wieder herunter gebremst. Jeder Bottich fasst 135 t Lauggut. Das Austragen der Laugrückstände geschieht in der Regel durch eine am Boden des Bottichs hergestellte Oeffnung, welche von aussen nach Art des Mannloches bei den Dampfkesseln geschlossen ist. Sollen die Laugrückstände weggeschwemmt werden, so befindet sich die Austragsöffnung in der senkrechten Wandung des Bottichs. Von den Sammelbottichen gelangt die Lauge durch 7,6 cm weite Röhren zu den Bädern *k* der Elektrolyse.

Die Reichlauge wird in den zwei oberen und die Armlauge in den zwei unteren Niederschlagszellen der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Jede Niederschlagszelle ist 6,379 m lang und 2,605 m breit. Der Strom wird von der Dynamomaschine mit Hilfe von Kupferdraht auf den Längsseiten den Elektroden zugeführt. Die Bäder liegen nebeneinander, und es scheint mit Rücksicht auf die verlangte Qualität des Stromes (kleine Spannung), dass die Niederschlagszellen parallel geschaltet sind. Die Anoden sind 2,135 m lange, 0,915 m breite und 2,3 mm dicke Eisenbleche. Dieselben stehen auf Holzleisten, welche auf dem Bottichboden befestigt sind, und werden ausserdem in lothrechter Lage durch an den Wänden seitlich angebrachte Holzstreifen gehalten. Damit die Lauge durch die Niederschlagszellen ordentlich circulirt, sind einige Anoden direct auf dem Boden aufgesetzt, während wieder andere 2,6 cm über das Niveau der Lauge gehoben sind, wodurch eine Anzahl von Abtheilungen gebildet wird, welche die Lauge im Schlangenwege durchfliessen muss. Um Kurzschlüsse zu verhindern, werden die Anoden mit Segeltuch bedeckt. Die Kathoden-Bleibleche werden zwischen zwei Eisendrähten aufgespannt und in einem leichten Holzrahmen befestigt, welcher alsdann zwischen die Anoden aufgehängt wird. Die entgoldete Lauge fliesst aus den Niederschlagszellen durch 7,6 cm weite Röhren zu den Vorrathsbottichen. Dieselben sind so gross wie die Laugbottiche und werden auf dieselbe Art hergestellt, nur selbstverständlich ohne Filter und Austragsöffnung. Aus diesen beiden Bottichen werden die Cyanidlösungen durch 7,6 cm weite Röhren und mittels der Centrifugalpumpe *h* zu den einzelnen Bottichen der Batterie gehoben. Der Antrieb der Centrifugalpumpe und der Dynamomaschine geschieht von der Haupttransmissionswelle *i* aus.

Da Amalgamationsrückstände (tailings) organische Stoffe und saure Salze halten und Cyankalium zersetzen, so ist eine Behandlung der tailings vor der Auslaugung mittels Aetzalkalien nothwendig. Die Menge der Aetzalkalien muss durch einen Vorversuch ermittelt werden. Wird zu diesem Zwecke Kalk verwendet, so muss ein Ueberschuss desselben vermieden werden, weil dadurch ebenfalls ein grösserer Verbrauch von Cyankalium entstehen könnte. Die alkalische Waschflüssigkeit besteht in der Regel aus einer sehr schwachen Cyankaliumlösung, welcher die nothwendige Menge von Aetznatron zugesetzt wird. Die Menge der alkalischen Waschflüssigkeit beträgt für den Bottich 10 t. Sonach beginnt das Auslaugen mit der starken Cyankaliumlösung, welche 0,05 bis 0,80 Proc. Cyanid enthält. Bei dem Cyanidverfahren verwendet man von der starken Lösung nie weniger als $^1/_3$ des Gewichtes der tailings. Hier werden für einen 135 t fassenden Bottich 70 t starker Lösung benutzt. Es werden in Zwischenräumen von 3 bis 5 Std. auf die tailings 5 t Lösung gepumpt; es scheint daher, dass die Auslaugung nach der sogen. „Verdrängungsmethode" vor sich geht. Nach der starken Lauge wird die schwache Cyankaliumlösung auf die tailings gepumpt, und zwar im Ganzen 21 t. Diese Lösung hält nur 0,01 Proc. Cyankalium und hat eigentlich mehr den Zweck, die starke und das meiste Gold haltende Lösung zu verdrängen. Schliesslich wird das Lauggut mit Wasser gewaschen, wobei die Menge des Waschwassers mehr als 70 Proc. der Erzmenge beträgt. Die Zersetzungszellen sind abgeschlossen und werden nur einmal des Monats behufs „Kehrung" aufgemacht. Die Rahmen mit den Bleikathoden werden ausgehoben und die Kathoden durch frische Bleibleche ersetzt. Eine vollständige Reinigung der Niederschlagszellen ist nur nach längerer Zeit nothwendig. Die als Kathoden verwendeten Bleibleche halten 2 bis 12 Proc. Gold; dieselben werden in Barrenform umgeschmolzen, worauf das Gold aus dem goldhaltigen Blei durch Abtreibearbeit gewonnen wird. Die Ablagerung des Goldes während der Elektrolyse erfolgt in Form eines glänzenden gelben Ueberzuges der Bleibleche. Der Verbrauch an Blei beträgt für den Monat 340 k, was nach den Bleipreisen in Südafrika einen Geldaufwand von ungefähr $1^1/_2$ d für die Tonne tailings erfordert. Durch reducirendes Schmelzen der Treibproducte kann der grösste Theil des Bleies rückgewonnen werden. — Andreoli (J. 1898) empfiehlt Anoden aus Bleisuperoxyd, Kathoden aus Eisen.

Cowper-Coles (J. 1898) will die Lösung auf 40° erwärmen und Aluminiumkathoden (J. 1894, 285) verwenden. Beim Einbringen der Kathoden wird zweckmässig, um rasch eine Goldschicht niederzuschlagen, die Spannung und Stromdichte etwas erhöht. So liessen sich aus einer Lösung, die 3,2 g Gold und 22,71 g Cyankalium für 4,54 *l* enthielt, in $3^1/_2$ Stunden 2,7 g oder 84,7 Proc. mit einer mittleren Stromstärke von 2,51 Amp., einer Stromdichte von 5,02 Amp. auf 9,3 qd und einer mittleren Spannung von 4,63 Volt niederschlagen. — Croasdale (J. 1897) will als positive Elektrode amalgamirte Zinkplatten verwenden.

Goldscheidung. Bei der Goldscheidung durch Schwefelantimon wird die Goldlegirung, welche mindestens 60 Proc. Gold enthält, in einem Graphittiegel bis zum Schmelzen erhitzt und dann gepulvertes Schwefelantimon eingetragen. Nach dem Erkalten findet man die Masse in zwei Schichten gesondert, von denen die obere, das Plachmal (Plagma) aus Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelantimon, die untere aus dem König (dem Antimongold) besteht. Letzteres wird geglüht und das zurückbleibende Gold mit Borax, Salpeter und Glaspulver zusammengeschmolzen.

Die Goldscheidung durch Schwefel ist eine Vorbereitungsarbeit für die Scheidung auf nassem Wege, besonders für die Scheidung durch die Quart. Es wird die granulirte goldhaltige Legirung mit $^1/_7$ Th. befeuchteten Schwefelpulver in einen glühenden Graphittiegel eingetragen und mit Kohlenpulver bedeckt. Der Tiegel wird 2 bis $2^1/_2$ Stunden in einer schwachen Glühhitze erhalten und dann bis zum Schmelzen erhitzt. Enthielt die Legirung grössere Mengen Gold, so sondert sich ein goldreiches Silber ab, während nur eine sehr kleine Menge des Goldes in dem Plachmal zurückbleibt.

Zur Goldscheidung durch Chlor wird die goldhaltige Legirung in feinen Körnern oder in Gestalt dünner Bleche mit sogen. Cementpulver (aus 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. geglühtem Eisenvitriol bestehend) in einen Tiegel geschichtet und einer allmählich gesteigerten, mehrstündigen Hitze ausgesetzt. Durch Einwirkung des Eisenvitriols auf Kochsalz entwickelt sich Chlor, welches das Silber in Chlorsilber umwandelt, das Gold aber nicht angreift; das Chlorsilber wird von dem Ziegelmehl aufgesogen. — Im Jahre 1869 hat Miller auf die Eigenschaft des Chlorgases, auf Gold bei höherer Temperatur nicht einzuwirken, Silber, Kupfer und andere Metalle dagegen in Chlormetalle überzuführen, ein Verfahren der Goldscheidung gegründet, welches in den Münzen zu Sydney, Philadelphia und in London mit Erfolg eingeführt ist. Man leitet in das geschmolzene Metall durch eine enge Thonröhre Chlorgas; das Chlor verbindet sich mit dem in der Legirung enthaltenen Silber zu Chlorsilber, welches an die Oberfläche des geschmolzenen Goldes tritt, während letzteres unter der Chlorsilberdecke vollständig entsilbert zurückbleibt.

Die Scheidung auf nassem Wege oder die Scheidung in die Quart oder die Quartation hat davon ihren Namen, dass man früher annahm, wenn man die Scheidung des Goldes vom Silber auf nassem Wege vornehmen wolle, müsse der Silbergehalt das Dreifache des Goldgehaltes betragen. Man schmilzt die Legirung mit der erforderlichen Menge Silber zusammen, granulirt das Metallgemisch und übergiesst es in einem Platinkessel mit vollkommen chlorfreier Salpetersäure von 1,320 spec. Gewicht. Silber wird gelöst, während Gold zurückbleibt. Das Gold wird in einem Tiegel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Aus der Lösung fällt man das Silber mit Kochsalz und reducirt das Chlorsilber.

Die Goldscheidung durch Schwefelsäure oder die Affinirung empfiehlt sich vor der Quartation mittels Salpetersäure durch grössere Einfachheit und Wohlfeilheit. Am vortheilhaftesten soll die Scheidung mit einer Legirung vor sich gehen, die in 16 Th. nicht viel mehr als 4 und nicht viel weniger als 3 Th. Gold, das übrige Silber und Kupfer enthält. Die zur Scheidung angewendete Schwefelsäure soll ein spec. Gewicht von 1,848 haben. Man übergiesst in dem Gefässe die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, bis nach 12 Stunden die Lösung des Silbers und Kupfers vollständig vor sich gegangen ist

$$AuAg_2 + 2\,H_2SO_4 = Au + Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Wenn alles Silber und Kupfer in Sulfat umgewandelt worden ist, wird die Lösung in eine Bleipfanne abgegossen, das darin zu einem Krystallbrei erstarrte Silbersulfat wird mit einem eisernen Spaten ausgestochen und in bleierne, mit heissem Wasser gefüllte Fällpfannen gethan. Das Ausfällen des Silbers geschieht durch Kupferblechstreifen. Die entstehende Lösung von Kupfersulfat wird, nachdem die freie Schwefelsäure durch Kupferoxyd möglichst vollständig neutralisirt worden ist, auf Kupfersulfat verarbeitet. Das ungelöst zurückbleibende Gold wird durch Kochen mit Natriumcarbonat und Behandlung mit Salpetersäure von beigemengtem Eisenoxyd, Schwefelkupfer und Bleisulfat befreit, getrocknet und mit etwas Salpeter umgeschmolzen. — Die Anwendung dieser Scheidungsart hatte es möglich gemacht, kupferhaltiges Silber mit einem Goldgehalte von $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ Proc., den man in älteren Silbermünzen findet, zu affiniren.

Nach Gutzkow's Vorschlag werden in der Münze von San Francisco verarbeitet: Goldbarren aus Californien, welche man so stellt, dass sie 2 Th. Gold und 3 Th. Silber enthalten, und dann körnt, ferner Silber in Barren von Comstock mit 2 bis 10 Proc. Gold, welches ohne Granulirung direct aufgelöst wird, und schliesslich Silber in Ziegelform mit beträchtlichem Kupfergehalt von der Amalgamation der Abgänge und aus Gruben Nevadas, welches mit so viel Feinsilber zusammengeschmolzen wird, dass der Kupfergehalt auf 12 bis 8 Proc. herabgeht. Zur Auflösung der Legirungen dienen 66 cm weite und 45 cm tiefe Kessel aus Gusseisen, welches durch einen Gehalt von 2 bis 4 Proc. Phosphor gegen Säure widerstandsfähiger wird. Sie fassen 100 bis 150 k Beschickung, welche durch eine mit Deckel verschliessbare Oeffnung des Hutes eingetragen wird. Die eingefüllte 66° Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt und die Legirung eingetragen. Die über dem ungelösten Golde stehende heisse Lösung wird dann in einen eisernen Behälter durch ein eisernes Rohr in darin befindliche 110° heisse Schwefelsäure von 58° B. abgehebert, von welcher 1 cbm für je 200 k behandelte Legirung erforderlich ist und welche als Mutterlauge von der Krystallisation des Silbersulfates erhalten wird. Beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt Silbersulfat aus, Kupfersulfat bleibt in Lösung. Auf die Silbersulfatkrystalle wird eine heisse gesättigte neutrale Eisenvitriollösung geleitet, welche zuerst Kupfersulfat löst, dann das Silbersulfat reducirt, die freie Säure aufnimmt und anfangs als blaue, dann als braune Flüssigkeit abfliesst, bis eine grüne Farbe das Ende der Reduction anzeigt. Die blaue kupferhaltige Flüssigkeit wird von der braunen getrennt aufgefangen; in letzterer befinden sich etwa noch 2,5 Proc. Silber gelöst. Die Reduction ist in 3 bis 4 Stunden beendigt. Die Eisenoxydlösung wird durch Behandeln mit Eisenabfällen wieder in Oxydulsalz verwandelt (J. 1882, 164; 1887, 446; 1897, 314).

Beim Goldscheidungsverfahren der Norddeutschen Affinerie sind nach Wohlwill (J. 1898) Lösungen von Goldchlorid vorzüglich verwendbar, wenn sie ausserdem Salzsäure oder Alkalichlorid enthalten. Ohne letztere wird zwar Gold abgeschieden, aber die Goldanode geht nicht in Lösung, sondern es entweicht Chlor. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass Gold nur dann in Lösung geht, wenn die Be-

dingungen zur Bildung der complexen Verbindungen $AuCl_4H$, $AuCl_4K$ u. s. w. gegeben sind, in welchen das Gold als complexes Anion $AuCl_4$ vorhanden ist. Bei höherer Stromstärke bez. grösserer Stromdichte ist mehr Salzsäure nöthig, um das unausgenutzte Entweichen von Chlor zu verhindern; bei höherer Temperatur, z. B. 60 bis 70°, genügt ein geringerer Salzsäurezusatz als bei niedrigerer Temperatur. — Die Goldabscheidung erfolgt an der Kathode nach der Gleichung:

$$AuCl_4H + H_3 = Au + 4\,HCl.$$

Nach diesem Verfahren lässt sich eine 4 k wiegende Goldplatte von 4 mm Dicke durch einen Strom von 308 A. (Stromdichte etwa 1000 A. auf 1 qm) in 15 Stunden verarbeiten. — Von den fremden Metallen reichern sich Platin und Palladium, da sie bei der niedrigen Spannung von 1 Volt nicht ausgefällt werden, in der Lösung an und können so gewonnen werden. Andere Platinmetalle sowie Silber gehen, letzteres als Chlorsilber, in den Anodenschlamm. In diesen gehen ferner beträchtliche Mengen Gold, 10 Proc. und mehr der niedergeschlagenen Goldmenge; zur Erklärung dieser Thatsache wird angenommen, dass an der Anode Gold zum Theil auch als Goldchlorür in Lösung geht, welches sofort wieder in Goldchlorid und elektrisch neutrales Gold zerfällt. Auch geht unzerlegtes Goldchlorür in Lösung und scheidet sich nach demselben Process zugleich mit dem übrigen Gold an der Kathode aus; daher ist die Menge des Goldniederschlags grösser, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht.

Nach den Patenten der Affinerie (J. 1897, 365 u. 387) wird in ähnlicher Weise, wie dies bei der elektrolytischen Kupfer- und Silber-Raffination geschieht, die Lösung des Rohmaterials und die Fällung des reinen Goldes in einer einzigen Operation erreicht. Dafür ist erforderlich, dass bei der Zersetzung der als Elektrolyt dienenden Goldlösung durch den elektrischen Strom in demselben Maasse, wie an der Kathode reines Gold abgeschieden wird, unter dem Einfluss des an der Anode abgeschiedenen Ion Gold, bez. Gemengtheile desselben in die Lösung übergeführt werden und demgemäss bei continuirlicher Ausscheidung von reinem Gold der Goldgehalt der Lösung annähernd der gleiche bleibt. — Es darf also während der Dauer der elektrischen Einwirkung, wenn etwa eine Lösung von Goldchlorid als Elektrolyt in Anwendung gebracht wird, kein Chlor in gasförmigem Zustande frei werden, weil der abgeschiedenen Chlormenge entsprechend Gold oder dessen Beimengungen ungelöst bleiben müssten. Nun erfordert aber ein Verfahren der Goldelektrolyse, das geeignet sein soll, das gebräuchliche chemische Verfahren zu ersetzen, die Anwendung sehr hoher Stromdichten, weil nur bei diesen eine hinlänglich schnelle Wiedergewinnung des Goldes zu erzielen ist. Versucht man demgemäss in einer Lösung von Goldchlorid bei hohen Stromdichten die elektrochemische Lösung von Anoden aus reinem oder unreinem Gold, so zeigt sich eine wesentliche Abweichung von dem Verhalten des Kupfers und des Silbers bei den analogen Verfahrungsweisen zur elektrolytischen Reinigung dieser Metalle. Während es hier für die continuirliche Ueberführung der Anodenbestandtheile in die Lösung im Wesentlichen gleichgültig ist, ob die Lösung neutral, schwach oder stark sauer, concentrirt oder mässig verdünnt, sowie ob sie kalt oder warm ist, sind diese Verschiedenheiten bei der elektrochemischen Lösung des Goldes, insbesondere bei den hier in Betracht kommenden hohen Stromdichten von entscheidendem Einflusse. Wird eine neutrale Lösung von reinem Goldchlorid zwischen Goldelektroden zersetzt, so entweicht auch bei sehr geringen Stromdichten (Dichten unter 10 Amp. auf 1 qm) das an der Anode abgeschiedene Chlor, ohne auf das Metall zu wirken, und an diesem Verhalten wird durch Erhöhung der Temperatur nichts geändert. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei etwas höheren, aber immer noch weit unter 100 Amp. auf 1 qm liegenden Stromdichten, wenn man als Elektrolyt eine schwach saure Lösung verwendet, wie sie beim Verdampfen der Lösung von Gold in Königswasser erhalten wird. Die weitere Untersuchung hat nun ergeben, dass die störende Abscheidung von gasförmigem Chlor durch Hinzufügung überschüssiger Salzsäure zum Elektrolyten verringert und selbst vollständig unterdrückt werden kann. Es hat sich gezeigt, dass bei bestimmter Temperatur dem bestimmten Gehalt an Säure ein Maximum der Stromdichte entspricht, bei dem die gesammte Menge des abgeschiedenen Chlors von dem Metall der Anode gebunden wird, und dass dieses Maximum der Stromdichte und der zu bindenden Chlormenge sich mit dem Gehalt der Lösung an Salzsäure erhöht. Eine weitere sehr bedeutende Erhöhung eben dieses Maximums bei gegebenem Säuregehalt ist durch die Steigerung der Temperatur zu erzielen. Wird demnach bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Gehalt an Säure die Stromdichte über das entsprechende Maximum hinaus erhöht, so kann die dadurch bedingte mit der Stromdichte zunehmende Abscheidung von

gasförmigem Chlor sowohl durch Vermehrung des Säuregehalts wie durch Erhöhung der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen vollständig verhindert werden. Die Versuche haben ergeben, dass auf diese Weise durch die vereinigte Wirkung überschüssiger Säure und hoher Temperatur auch in verhältnissmässig schwachen Lösungen von Goldchlorid die unterbrochene Lösung des Anodengoldes noch bei Stromdichten von 1000 Amp. auf 1 qm und darüber ermöglicht wird. Es wird demnach die Reinigung des Goldes auf elektrolytischem Wege unter Anwendung einer mit Salzsäure im Ueberschusse versetzten heissen Goldchloridlösung als Elektrolyt empfohlen.

Die Temperatur der Lösung wird am besten auf 60 bis 70° gehalten, der Goldgehalt auf 25 bis 30 g Gold für 1 *l*, der Zusatz an freier Salzsäure für 1 *l* Lösung beträgt je nach der angewendeten Stromdichte etwa 20 bis 50 cc rauchender Säure von 1,19 spec. Gewicht. Da im Verlauf der Arbeit durch Verdunstung und anderweitigen Verbrauch der Gehalt an Salzsäure sich mannigfaltig ändern kann, ist als maassgebend anzusehen, dass bei richtig gehaltener Temperatur ein Mangel an freier Salzsäure sich durch Entwickelung von gasförmigem Chlor bemerklich macht, bei Wahrnehmung des Chlorgeruches also bis zum Verschwinden desselben Salzsäure zur Lösung hinzuzusetzen ist, nachdem zuvor ausser Frage gestellt worden, dass ein erhebliches Sinken der Temperatur nicht stattgefunden hat. Nimmt man zur Erklärung dieser Beobachtung an, dass der secundäre Vorgang, durch den an der Anode die Beseitigung freien Chlors und demgemäss die continuirliche Ueberführung der Anodenbestandtheile in die Lösung stattfindet, in der Bildung einer Verbindung $AuCl_3 + nHCl$ besteht, so folgt daraus, dass die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung der Anode um so mehr freien Chlorwasserstoff enthalten muss, je grösser die Stromdichte und demgemäss die für die Oberflächeneinheit der Anode zu bindende Chlormenge ist, also je mehr bei constantem Strom im Verlauf der Arbeit die Anode sich verkleinert oder bei constanter Oberfläche die Stromstärke gesteigert wird.

Ist die Temperatur die richtige und der Salzsäuregehalt genügend, so gehen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes mit dem Gold die meisten Verunreinigungen desselben, unter diesen auch der Gesammtgehalt des Platins und Palladiums, in die Lösung über; ungelöst bleibt in metallischem Zustand der grössere Theil des Iridiums und andere Platinmetalle; mit diesen wird der Silbergehalt in Form von Silberchlorid in festem Zustande abgeschieden, desgleichen ein Theil des Bleies als Bleichlorid; sobald die Lösung mit diesem ganz oder nahezu gesättigt ist, und Wismuth als Oxychlorid, sofern der Salzsäuregehalt der Lösung für dasselbe nicht ausreichen sollte. Dem auf diese Weise an der Anode ausgeschiedenen, in kleineren Mengen leicht abfallenden unlöslichen Schlamm ist, abgesehen von kleinsten Bruchtheilen der unveränderten Anode, regelmässig eine überwiegende Menge (etwa 10 Proc. des Anodengewichts) von äusserst fein vertheiltem Golde beigemischt. Die Entstehung dieses Goldabfalls ist darauf zurückzuführen, dass ein Theil des Anodengoldes zunächst nicht in Chlorid, sondern in Chlorür (AuCl) übergeführt wird, dieses aber unmittelbar nach der Entstehung zum Theil wieder in Goldchlorid und feinvertheiltes Gold zerfällt.

Während in solcher Weise die Bestandtheile der Anode theils in die Lösung, theils in den am Boden sich sammelnden Schlamm übergeführt werden, wird an der Kathode auch bei zunehmender Verunreinigung der Lösung und bei Stromdichten bis über 500 Amp. auf 1 qm ausschliesslich reines Gold niedergeschlagen. Das niedergeschlagene Gold wird also nur immer zum grösseren Theil durch an der Anode gelöstes Gold, zum Theil durch äquivalente Mengen anderer Metalle in der Lösung ersetzt, und ebenso entspricht eine Ausscheidung von Gold an der Kathode der Ueberführung des Silbers, Bleies und Wismuths in die Form fester Chloride; es findet daher unter dem Einflusse der Stromarbeit eine stete Verarmung der Lösung an Gold statt, für die ein Ersatz durch Hinzufügung von Goldchlorid regelmässig stattfinden muss. Die gleichzeitig erfolgende Vermehrung des Gehalts der Lösung an fremden Gemengtheilen ist, wenn in solcher Weise für das Vorhandensein des nöthigen Goldgehalts gesorgt wird, auch bei beträchtlichem Ueberschuss derselben ohne Einfluss auf die Reinheit des Goldes (J. 1897, 365 u. 387).

Eigenschaften. Gold ist gelb, aber schon sehr geringe Mengen anderer Metalle können die goldgelbe Farbe ändern. Durch Poliren nimmt es hohen Glanz an. An Härte übertrifft es nur wenig das Blei, dagegen ist es das geschmeidigste aller Metalle; daneben besitzt es grosse absolute Festigkeit, welche jener des Silbers fast gleich kommt. Die Elasticität ist unbedeutend, daher es auch wenig Klang besitzt. Das Volumengewicht des Goldes geht von 19,25 im gegossenen und nicht ausgestreckten Zustande bis 19,55, selbst bis zu 19,6, wenn es durch Bearbeitung verdichtet worden ist. Gold schmilzt bei 1061 bis 1072° (J. 1898) und zieht sich nach dem Guss in den Formen stark zusammen. Schmelzendes Gold leuchtet mit meergrüner Farbe. Die Eigenschaft des Goldes, an der Luft, in schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, im Wasser und bei der Berührung mit allen Säuren, mit Ausnahme des Königswassers, unverändert zu bleiben, erhöht den Werth des Goldes beträchtlich. Das zu dünnen Blättern ausgeschlagene

Gold lässt das Licht, je nach dem Grade seiner Ausplattung, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchfallen.

Goldproduction der Welt betrug (J. 1898) in k (vgl. S. 291):

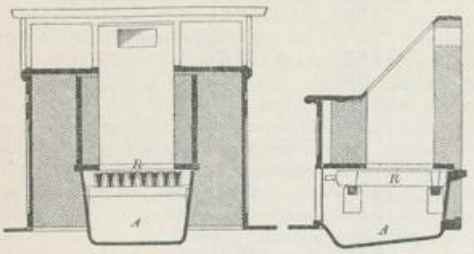
	1895	1897
Europa:		
Deutsches Reich	3 547 k	2 781 k
Oesterreich-Ungarn	2 753	3 278
Frankreich	362	327
Italien	280	275
Norwegen	16	15
Russland	47 825	32 408
Schweden	940	114
Türkei	12	12
Grossbritannien	205	42
Nordamerika:		
Vereinigte Staaten	70 468	89 092
Canada	2 876	9 314
Neufundland	—	93
Mexico	8 427	10 715
Centralamerika	722	790
Südamerika:		
Argentinien	140	474
Bolivia	98	98
Brasilien	3 359	2 200
Chile	2 118	2 118
Columbia	4 890	5 869
Ecuador	118	200
Brit.-Guyana	3 824	3 157
Holl.-Guyana	878	1 026
Franz.-Guyana	2 807	1 862
Peru	176	180
Uruguay	213	214
Venezuela	1 281	1 225
Asien:		
China	6 998	9 993
Brit.-Indien	6 786	10 983
Japan	653	1 073
Corea	311	1 086
Malayische Halbinsel	622	778
Borneo	78	150
Afrika:		
Witwatersrand	56 340	78 112
Andere im Transvaal	6 415	7 230
Westküste	996	755
Madagascar	603	602
Australasien:		
7 Colonien	64 396	80 399
	307 958 k	359 040 k

(Vgl. auch Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1898, 14.)

Goldlegirungen. Feines Gold wird seiner Weichheit wegen nicht verarbeitet, es wird nur zum Blattgolde und zum Malen und zum Verzieren von Glas oder Porzellan angewendet. Das verarbeitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt. Man berechnete früher die Goldlegirungen nach Karat und Grän; man theilte die Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karate, den Karat in 12 Grän. Unter 12karätigem Golde verstand man z. B. solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weisse Karatirung genannt.

Seit der Einführung der Mark als Münzeinheit (gleichgesetzt einem Gewichte feinen Goldes von 0,3585 g) prägt man (seit 1871) deutsche Reichsgoldmünzen und zwar Doppelkronen (zu 20 Mark), Kronen (zu 10 Mark) und halbe Kronen (zu 5 Mark). Nach den Reichsgesetzen vom 4. December 1871 und 9. Juli 1873 werden aus 1 k feinen Goldes 139,5 Zwanzigmarkstücke oder 279 Zehnmarkstücke oder 558 Fünfmarkstücke ausgebracht. Das Mischungsverhältniss dieser Goldmünzen (von 17,2 spec. Gewicht) ist auf 900 Gold und 100 Kupfer festgestellt. Es wiegen demnach 10 Mark 3,982 g (= 3,585 g Gold und 0,397 g Kupfer).

Fig. 257. Fig. 258.



Zum Schmelzen von Gold- und Silberlegirungen hat sich der Ofen Fig. 257 und 258 bewährt, bei welchem jeder Verlust von Gold und Silber vermieden wird. Der Schmelzofen ist dementsprechend mit Eisenplatten eingeschlossen, sowie mit einem eisernen Aschenfalle *A* versehen. Um die an den Roststäben *R* haftenden Edelmetalle zu gewinnen, werden diese zeitweilig eingeschmolzen und längere Zeit flüssig erhalten, so dass sich Silber und Gold zu Boden setzen.

Goldlegirungen erscheinen röthlichweiss oder blassgelb; um denselben nun die hochgoldgelbe Farbe des Goldes zu ertheilen, pflegt man sie in einer Lösung (Goldfarbe), aus Kochsalz, Salpeter und Salzsäure bestehend, zu kochen. Die Wirkung der Goldfarbe beruht auf ihrer Eigenschaft, durch das aus ihr sich entwickelnde Chlor aus dem vergoldeten Gegenstand etwas Gold aufzulösen und es sodann als ein dünnes Häutchen reinen Goldes auf der Oberfläche wieder abzusetzen. Der Zweck des Färbens kann auch durch eine galvanische Vergoldung erreicht werden.

Goldprobe. Um den Feingehalt einer Goldlegirung zu ermitteln, bedienen sich die Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln und behandeln den Strich mit verdünntem Königswasser, um aus dem Verschwinden oder Unverändertbleiben einen Schluss auf den Goldgehalt zu ziehen. Dieses Verfahren kann nur annähernde Resultate geben, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Oberfläche der zu prüfenden Legirung durch Färben und Ansieden häufig goldreicher gemacht worden ist, dass also, bei Bijouteriearbeiten namentlich, die ersten Striche auf dem Probirsteine nicht entscheiden. Bei der Goldprobe durch Kupellation schmilzt man das goldhaltige Korn, je nach seiner Farbe, mit dem dreifachen, doppelten oder gleichen Gewichte an Silber und mit ungefähr der zehnfachen Menge an Blei zusammen, und treibt dann ab. Nach dem Abtreiben plattet man das silberhaltige Korn aus und digerirt das Blech mit Salpetersäure, das zurückbleibende Gold wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Vergolden. Das Vergolden geschieht entweder durch Blattgold, durch Plattiren auf nassem Wege, durch die Feuervergoldung oder auf galvanischem Wege.

Mit Blattgold (geschlagenem Gold) vergoldet man Holz, Stein, Gusseisen u. dgl. Das Blattgold wird dargestellt, indem man feines Gold zuerst in Stangen (Zaine) ausgiesst, diese dann zu Platten ausschlägt und durch Walzen in Bleche verwandelt. Diese Bleche werden zwischen Pergamentblättern (Pergamentform), darauf zwischen Goldschlägerhäutchen, der äusseren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes (Hautform) geschlagen. Die fertigen Goldplättchen werden in kleine Bücher aus sehr glattem Papier eingelegt, das mit etwas Bolus oder Röthel bestrichen ist, um das Anhaften des Goldes zu verhindern. Der Abfall (Schawine, Krätze) dient zur Darstellung der (echten) Goldbronze (Muschelgold, Malergold). Die mit Blattgold zu vergoldenden Gegenstände werden zuerst mit einem Gemenge von Bleiweiss und Firniss oder Leim und Kreide überstrichen und dann mit Blattgold bedeckt. Eiserne und stählerne Gegenstände werden zuerst mit Salpetersäure behandelt, dann erhitzt, bis sie blau anlaufen und mit Blattgold überdeckt.

Talmigold (von Tallois zuerst in den Handel gebracht) ist die Bezeichnung für eine gelbe Kupferlegirung, welche als Blech oder Draht mit Gold plattirt und dann weiter verarbeitet wird.

Auf kaltem Wege vergoldet man, indem man feines Gold in Königswasser löst, in die Lösung Leinwandläppchen taucht, dieselben trocknet und dann zu Zunder verbrennt. Die Asche (Goldzunder) enthält fein zertheiltes Gold und Kohle, welche man vermittels eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte und polirte Oberfläche des zu vergoldenden Kupfers, Messings oder Silbers aufreibt.

Die Feuervergoldung geschieht auf dieselbe Weise wie die Feuerversilberung, indem man auf die zu vergoldende Fläche mit Hilfe einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure ein Goldamalgam aufträgt und den Gegenstand behufs des Abdampfens des Quecksilbers erhitzt, wobei das Gold als dünne Schicht zurückbleibt. Das angewendete Goldamalgam besteht aus 2 Th. Gold und 1 Th. Quecksilber. Man ertheilt der Vergoldung entweder durch Poliren ein glänzendes Ansehen oder man mattirt sie. Soll die Vergoldung die röthliche Färbung der Kupferkaratirung besitzen, so taucht man die Bronzen nach dem Verrauchen des Quecksilbers in geschmolzenes Glühwachs oder Vergolderwachs (ein Gemenge von Wachs, Bolus, Grünspan und Alaun) und lässt das Wachs über Kohlenfeuer abbrennen. Hierbei wird das Kupferoxyd des Grünspans zu Kupfer reducirt, das sich mit dem Golde zu rother Karatirung verbindet. Stahl und Eisen werden vorher verkupfert.

Zur galvanischen Vergoldung dient meist eine Lösung von Goldchlorid in Cyankalium (vgl. S. 253).

Platin.

Vorkommen[1]). Das Platin findet sich nur gediegen, besonders am Ural, viel weniger in Südamerika (Columbia, Peru). In der neueren Zeit hat man auch gediegenes Platin unter Waschgold in Californien, im Oregongebirge, in Brasilien, auf Haïti, ferner in Australien und auf der Insel Borneo gefunden, auch im norwegischen Kirchspiele Roeraas, sowie im Sande beim Ivaloflusse im nördlichen Lappland. Am Ural sind es besonders die Serpentinstöcke, welche den Platinreichthum bedingen; die Chloritschiefer erscheinen als die Träger des Goldes. Da nun beide Steine vergesellschaftet sich finden, so findet man in einer Edelmetallseife sowohl Gold als auch Platin gemeinschaftlich. Der Uralrücken, welcher reichlich Stöcke von Serpentin birgt, ist der eigentliche Träger der Platinablagerungen. Die Verbreitung des Platins ist durch die nördlichen Breitegrade 57° bis 59½° begrenzt. Die Hauptverbreitung des Platins liegt am östlichen Abhange des Urals, an einigen Zuflüssen der Tura, welche sich links in den Tobol ergiesst und bei Tobolsk in den Irtys von der linken Seite mündet. Am Westabhange des Urals ist nur verhältnissmässig wenig vorhanden.

Die als Platinerz, gediegen Platin, rohes Platin in dem Handel vorkommenden Erze sind Gemenge von Platin mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer und Blei, und enthalten ausserdem gewöhnlich noch Körner von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Titaneisen, Spinell, Zirkon und Quarz. (Vgl. J. 1896, 235.)

Platinerze vom Ural (I), Columbien (II), Choco (III), Borneo (IV) und Californien (V) enthielten z. B.:

	I	II	III	IV	V
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 jährliche Ausbeute an Platin beträgt am Ural 2700 bis 4300 k, in Südamerika (Columbia, Brasilien, Peru) etwa 400, auf Borneo 100 k.

Im Ural geschieht das Verwaschen des platinhaltigen Sandes, welcher in 1 t etwa 4,3 g Platin enthält, in geneigten Gerinnen und auf geneigten Herden durch Handarbeit oder Maschinenkraft, bei thonigen Geschicken auch in mit Rührwerken versehenen cylindrischen Gefässen mit Hilfe von Maschinenkraft. Man erhält angereicherte Schliche, welche zum Schluss auf einem geneigten Herde durch Handarbeit concentrirt werden. Die concentrirten Schliche werden zuerst mit Quecksilber behandelt, um das Gold aus denselben auszuziehen, und gehen dann als Rohplatin in den Handel. Sie enthalten dann 75 bis 85 Proc. reines Platin, ferner

1) Das Platin wurde von Anton d'Ulloa in dem goldführenden Sande des Flusses Pinto in Choco (Neugranada) in Südamerika entdeckt; es wurde anfänglich für Silber gehalten, bis 1752 der schwedische Münzdirector Scheffer das Platin als eigenthümliches Metall erkannte. Das Vorkommen im Ural ist seit 1819 bekannt.

Chromit, eine kleine mit dem Platin legirte Menge von Eisen, Osmium und Iridium in Mengen bis zu 5 Proc. und andere Platinmetalle, wie Palladium und Ruthenium. In Russland wird das Rohplatin in Porzellanschüsseln mit Königswasser behandelt. Die so erhaltene Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, die erhaltene Lösung wird wieder eingedampft, der Rückstand wird wieder mit Salzsäure behandelt, die Lösung wieder eingedampft und diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis man eine von Salpetersäure vollständig freie Lösung erhält. Die letztere wird nun von dem aus Sand, Chromit, verschiedenen Platinmetallen u. s. w. bestehenden Rückstande abfiltirt. Aus der Lösung wird in Glasgefässen mit Chlorammonium das Platin als Ammoniumplatinchlorid gefällt, dieses wird ausgewaschen, getrocknet, in einer Muffel geglüht, der erhaltene Platinschwamm wird in einem Deville'schen Ofen zusammengeschmolzen. (Vgl. J. 1891.)

Nach Descotil und Hess soll man die Platinerze behufs der Abscheidung des Platins mit der 2- bis 4fachen Menge Zink zusammenschmelzen, die entstehende spröde Masse pulvern, mit verdünnter Schwefelsäure das Zink und den grössten Theil des Eisens ausziehen, die zurückbleibende Masse erst zur Entfernung von Eisen, Kupfer und Blei mit Salpetersäure und dann mit Königswasser behandeln und darauf wie gewöhnlich verfahren.

Nach Deville und Debray schmilzt man das Platinerz mit dem gleichen Gewicht Bleiglanz und etwas Glas und erhält dadurch einen Regulus, auf dessen Grund das Osmium-Iridium sich befindet, während auf dem Regulus eine Bleischlacke schwimmt. Der platinhaltige Regulus wird hierauf auf dem Treibherde abgetrieben, wobei die fremden Metalle sich verflüchtigen oder sich in die Herdmasse ziehen, während das zurückbleibende Platin durch Umschmelzen in Kalktiegeln gefeint wird.

Mylius und Förster (J. 1892) schmelzen das Rohplatin mit 10 Th. Blei; der Regulus wird in der Wärme mit sehr verdünnter Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr zu bemerken ist. Es bildet sich eine Lösung, welche ausser etwa 98,4 Proc. des angewendeten Bleies kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen, sowie alles Palladium und Kupfer enthält. Es hinterbleibt ein schwarzes Metallpulver, welches man abfiltrirt, auswäscht und in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. conc. Salzsäure und 90 Vol. Wasser) behandelt. Nach 5- bis 7stündigem Angriff hat das Königswasser das noch übrige Blei, sowie das Platin und Rhodium vollständig gelöst, während in grauen Blättern eine Legirung zurückbleibt, welche alles Iridium und Ruthenium, sowie einen Theil des Eisens enthält, wenn dies Metall überhaupt in merklicher Menge vorhanden ist. Aus der Lösung wird das Blei mit Schwefelsäure gefällt, dann das Platin als Platinsalmiak. (Vgl. J. 1879, 262.)

Eigenschaften. Das Platin ist ein fast silberweisses, doch etwas ins Stahlgraue gehendes glänzendes, hämmer- und streckbares Metall, welches so weich ist, dass es mit der Scheere geschnitten werden kann. Es lässt sich zu fast mikroskopisch feinen Drähten ausziehen; zu diesem Behufe überzieht man einen Platindraht mit Silber und lässt das Stück durch die Drahtstrecke gehen; wenn der Draht möglichst fein ausgezogen ist, behandelt man denselben mit Salpetersäure, welche das Silber löst, das Platin aber unangegriffen lässt. Das spec. Gewicht des gehämmerten Platins ist 21,5. — Platinschwamm und Platinmohr haben die Eigenschaft, Gase in ausserordentlich bedeutender Menge in ihren Poren aufzunehmen; kommt daher Wasserstoffgas mit diesen Stoffen zusammen, so verbindet sich derselbe mit dem Sauerstoff unter Mitwirkung des Platins zu Wasser. Diese Verbindung geht aber unter so grosser Wärmeentwickelung vor sich, dass das Platin ins Glühen kommt und der darauf geleitete Wasserstoff entzündet wird (Döbereiner'sches Wasserstofffeuerzeug). — Der Platinmohr ist höchst fein zertheiltes Platin, welches man entweder darstellt, indem man schwefelsaures Platin mit kohlensaurem Natrium und Zucker kocht, wodurch der Platinmohr als schwarzes Pulver zu Boden fällt, oder indem man Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der Platinmohr besitzt die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren in noch höherem Grade als der Platinschwamm; er dient zur Erzeugung von Essig aus Alkohol, besonders aber für Schwefelsäureanhydrit (s. d.).

Das gehämmerte Platin kann durch Austreiben oder auch durch Schmelzen und Giessen verarbeitet werden. Es dient zur Anfertigung vieler Apparate, welche durch hohe Temperatur und die meisten Stoffe nicht angegriffen werden, nichtsdestoweniger aber mit der grössten Vorsicht zu behandeln und namentlich vor der Berührung mit ätzenden Alkalien, schmelzendem Salpeter, freiem Chlor (Königswasser), Schwefel (Schwefellebern), Phosphor, geschmolzenen Metallen und leicht reducirbaren Metalloxyden zu hüten sind.

Da reines Platin für Tiegel u. dgl. zu weich ist, verwendet man hierzu Iridium haltiges. Platintiegel von Heräus z. B.:

Pt	96,90
Ir	2,56
Rh	0,20
Pd	Spur
Ru	0,02
Fe	0,20

Man fertigt aus dem Platin Bleche, Drähte, Tiegel, Löffel, Löthrohrspitzen, Blitzableiterspitzen, Retorten, Zangen, Kessel für Affinirwerkstätten und Schwefelsäurefabriken; man benutzt es ferner zur Herstellung galvanischer Elemente, zu Galanteriewaaren, zu Glühlampen und zum Ueberziehen von Kupferschalen, Porzellan, Steingut und Glas. Die Aichmaasse bestehen aus 90 Th. Platin und 10 Th. Iridium. In Russland hat man seit dem Jahre 1828 Platin zu Münzen und zwar zu Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücken ausgeprägt, 1845 ist aber die Ausprägung von Platinmünzen (die im Ganzen 14 250 k ausmachte) eingestellt und sind die umlaufenden zurückgezogen worden.

Zinn.

Vorkommen. Das Zinn gehört zu den selteneren Metallen[1]). Es findet sich in der Natur nie gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein, Stannit, Cassiterit, SnO_2, und als Schwefelzinn mit anderen Schwefelmetallen verbunden in Zinnkies, $Fe_2SnS_4 . (Cu_2)_2SnS_4$, vor. Die Hauptorte der Zinnerzförderung sind Cornwall und die malayische Halbinsel (Straits), die Inseln Banca und Billiton und die australischen Colonien (Neu-Süd-Wales, Queensland und Tasmanien). Das deutsche Erzgebirge, namentlich auf sächsischer, weniger auf böhmischer Seite, steht in zweiter Linie, geringe Mengen werden in Russland, Peru, Bolivia und Japan gewonnen, und Mexico (Durango), sowie die Vereinigten Staaten stehen erst am Anfange einer nennenswerthen Förderung.

Zinnstein, so wie er sich als Bergzinnerz im Granit, Syenit, Glimmerschiefer, Porphyr u. a. m., oder auf secundärer Lagerstätte, den sog. Zinnseifen (Ablagerungen von verschiedenartigen Geröllen) als Seifen- oder Stromzinn (Holzzinn, Cornish-Zinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla) findet, enthält ausser Zinnoxyd Schwefel, Arsen, Zink, Eisen, Kupfer und andere Metalle. Doch kommt der Zinnstein im Sande der Flüsse zuweilen als fast reine Zinnsäure vor. Bergzinnerz wird zuerst durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Bergart und durch Rösten vom Schwefel, Arsen und Antimon befreit[2]).

Die Reduction des Zinnoxydes geschieht in Schachtöfen oder in Flammöfen.

Die Schachtöfen haben einen runden, quadratischen oder oblongen Querschnitt bei mässiger Höhe, sind seltener Zugöfen, meist ein- bis dreiförmig; bei Verwendung der alkalireicheren Holzkohlen statt Koks scheint in den kühleren Ofenzonen Cyankalium ein kräftiges Reductionsmittel zu sein, in tieferen Ofengegenden dagegen sind es Kohlenstoff und Kohlenoxyd. Die Schlacke besteht hauptsächlich aus Silicaten von Eisen und anderen anwesenden Basen, zuweilen mit Titanaten und Wolframaten, ferner mit eingemengtem und verschlacktem Zinn. So lange die Schlacken eine beträchtliche Menge verschlacktes Zinn enthalten, wird eine Reduction von metallischem

1) Vgl. E. Reyer: Zinn (Berlin 1881). Das Wort Zinn wird von dem altsächsischen tan abgeleitet, offenbar eine Corruption aus stan, der Ableitung des lateinischen stannum. Die Chinesen verwandten es schon 2000 Jahre v. Chr. und die Phönicier holten es 1000 Jahre v. Chr. von den Zinninseln (Plin. 34. 47). Die Zinngruben in Sachsen wurden 1240 aufgefunden. Im J. 1670 schickte England Techniker mit dem Auftrage nach Deutschland, sich Kenntniss in der Verzinnung zu verschaffen. Bei der Rückkehr nahm man deutsche Arbeiter mit, und die Engländer bauten demnächst ihre erste Verzinnungsanstalt in Dean Forest. Die Schmelzarbeiten wurden damals sämmtlich mittels Holz oder Holzkohle vorgenommen, und erst im J. 1680 brachte Pryce oder Beecher die Steinkohlenfeuerung auf.

2) J. 1880, 196; 1883, 228; 1885, 171; 1887, 465; 1889, 333.

Eisen verhütet, indem sich Zinnsilicat mit metallischem Eisen in Eisensilicat und metallisches Zinn umsetzt.

Nach dem zu Altenberg (im sächsischen Erzgebirge) gebräuchlichen Verfahren wird das geröstete Zinnerz im Schachtofen (Fig. 259 und 260), von etwa 3 m Höhe, dessen Wände aus Granit auf einem Mauerwerke von Gneiss ruhen, verschmolzen. Der

Fig. 259.

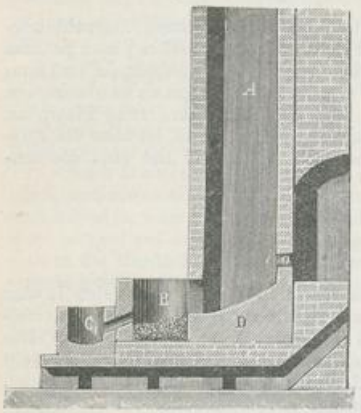
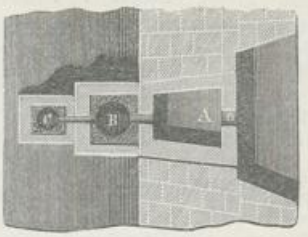


Fig. 260.



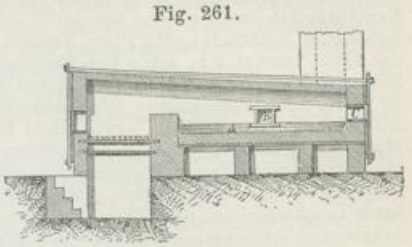
Bodenstein *D* besteht aus einem Stück und ist muldenförmig ausgehauen, der Vorherd *B* steht durch eine Stichöffnung mit einem eisernen Kessel in Verbindung; bei *o* mündet die Düse des Gebläses in den Schacht. Das Erz wird mit Kohlen in den Schacht *A* geschichtet; das reducirte Zinn sammelt sich auf dem Vorherd *B*, von welchem es in den Kessel *C* fliesst. Das reine Zinn schmilzt zuerst, fliesst durch die Kohlen und sammelt sich auf dem Stichherde an, während eine strengflüssige Legirung (Dörner) von Zinn mit Eisen u. s. w. zurückbleibt. Man schmilzt Erze mit 60 bis 65 Proc. Zinn mit 25 bis 50, durchschnittlich 30 Proc. Schlacken vom vorhergehenden Schmelzen und 6 bis 7 Proc. Saigerdörnen und anderen Zwischenproducten. Man setzt in 24 Stunden 1600 k Erz und bis 800 k Schlacken durch; zur Zeit erfolgen 450 bis 600 k Zinn in 24 Stunden mit 900 k Holzkohle für 1 t Zinn. Die durch Verschmelzen der Schlacken erhaltenen Härtlinge werden nach Tostedt bei Hamburg verkauft, wo sie mit anderen Erzen verschmolzen werden. Unraffinirtes Zinn enthielt 94,5 bis 95,3 Sn, 2,5 bis 3,6 Cu, 0,7 bis 1,9 Fe, durch Saigern raffinirtes 99,93 Sn, 0,06 Fe, Spuren Arsen; Saigerdörner 59,09 Sn, 9,24 Fe, 3,35 Wo, 11,80 Cu, Kieselsäure und Schlacke 8,47, beigemengte Kohle und Sauerstoff in Verbindung mit Metallen 8,05 Proc. Erzschlacken mit 10 bis 12 Proc. Zinnoxyd geben nach dem Umschmelzen Schlacken mit 5 bis 7, nach noch ein- bis zweimaligem Umschmelzen mit 3 Proc. Zinnoxyd.

Das alte chinesische Schmelzverfahren, welches im malayischen Archipel, besonders auf Banko üblich war, ist seit 1870 von Vlaanderen wesentlich verbessert. Die den sächsischen ähnlichen Oefen sind mit Windgebläsen versehen. Das erhaltene Zinn wird durch Saigern gereinigt.

Die Flammöfen (Fig. 261) in Cornwall haben einen etwa 4 m langen und 3 m weiten Herd *A*, auf welchem der mit Anthracitklein gemengte Zinnstein durch die Arbeitsöffnung *B* eingetragen und durch die Oeffnung *C* ausgebreitet wird. Die cornwaller Erze enthalten nach sorgfältiger Aufbereitung 62 bis 65 Proc. Metall (= 79 bis 82 SnO_2) mit kieseliger Substanz, 5 bis 6 Proc. Eisenoxyd und geringen Mengen Wolfram und anderen Unreinigkeiten; die bolivianischen Erze enthalten bis 72 Proc. Metall (= 92 SnO_2), 5 bis 6 Proc. kieselige Substanz, 1 bis 3 Proc. Eisenoxyd u. a. Das Erz wird mit 15 bis 20 Proc. magerer Kohle, wenig gelöschtem Kalk,

Schlacke oder Zwischenproducten vorhergehender Operationen und zuweilen mit etwas Flussspath gemengt und mit Wasser befeuchtet. Bei lutirten Arbeitsthüren wird die Masse 3 Stunden lang stark befeuert, durchgekrählt, wieder stark gefeuert, das Durchkrählen in Zwischenräumen wiederholt, bis die Schmelzung bei der Temperatur von schmelzendem Roheisen nach 5 bis 7 Stunden beendigt ist. Nach mehrmaligem Durchkrählen lässt man sich die Masse ruhig setzen und zieht die Schlacke durch die Arbeitsthür ab; ist sie zu dünnflüssig, so wird sie durch einige Schaufeln voll Kohle angesteift *(pulled slag)*. Die obere Schlackenschicht, etwa $^2/_3$ des Ganzen, wird gewöhnlich als rein angesehen und weggethan, die folgende Schicht mit Zinnkörnern wird zerkleinert und verwaschen und mit anderen Abgängen wieder verschmolzen. Während des Schmelzens ist der Stich durch einen Eisenstab verschlossen und nachdem so viel Schlacke als möglich vom Bade abgezogen, wird der Stich geöffnet, das Zinn in den am Ofen befindlichen, mit Thon ausgekleideten Eisenherd abgelassen, Schlacke abgezogen, das Metall einige Stunden stehen gelassen und sodann in Formen ausgeschöpft. Auf 1 t Erz verbraucht man 1 t Kohlen.

Fig. 261.



Zur Raffination wird das Zinn bei niedriger Temperatur im Erzofen oder in einem kleineren Flammofen eingeschmolzen, wo dann dasselbe, strengflüssige Unreinigkeiten zurücklassend, durch den Stich continuirlich in den Raffinirkessel abfliesst, welcher 6 bis 7 t hält. Der Stich wird dann geschlossen, das Feuer verstärkt und das aussaigernde unreinere Zinn in einen anderen Kessel abgelassen und besonders raffinirt. Der Rückstand vom Saigern geht ins Schlackenschmelzen oder wird abgesetzt. Nach dem Abschäumen des Zinns im Raffinirkessel wird in dasselbe ein an dem Ende einer mit Gewicht beschwerten Eisenstange befestigtes Gestell eingetaucht, welches ein Bündel grünes Holz umfängt, wobei die Eisenstange an einer über eine Rolle laufenden Kette hängt. Das Einschmelzen des Zinns dauert 1 bis 2 Stunden, das Raffiniren (Polen) unter starkem Aufkochen, wobei die Unreinigkeiten oxydirt werden, etwa 3 Stunden. Nach dem Abziehen der Krätzen wird das Zinn in Formen ausgeschöpft, wobei die oberste Portion am reinsten ist *(refined tin)*, die nächste noch für manche Zwecke, z. B. für Zinnfolie, nutzbar ist (Blockzinn), und der nicht verkäufliche Rückstand wieder raffinirt wird.

Die grössten Zinnwerke der Welt sind in den letzten Jahren auf der kleinen Insel Pulo Brani, die einen Theil des fast ganz von Land umschlossenen Hafens von Singapore bildet, errichtet und in Betrieb gesetzt worden. Die Erze, von Selangor und Perak angeliefert, werden in Flammöfen von je 4 t Einsatz verhüttet, deren das Werk 14 besitzt. Die monatliche Erzeugung von raffinirtem Zinn beträgt 1200 t. Das Verfahren der Verhüttung besteht im Rösten der Erze, in ihrem Verschmelzen auf Zinn (ore metal) und eine reiche Schlacke in Flammöfen, im Verschmelzen der reichen Schlacke auf Rohzinn (rough metal) und arme Schlacke in Flammöfen, in der Gewinnung von Zinn aus der armen Schlacke in Flammöfen und im Raffiniren des gesammten aus Erzen und Schlacken erhaltenen Zinns. Eine Röstung mit darauf folgendem Verwaschen der Erze findet nur bei Mispickel, Pyrit und Kupferkies enthaltenden Erzen statt, um die Elemente, welche die Eigenschaften des Zinns nachtheilig beeinflussen, nach Möglichkeit vor der Schmelzarbeit zu entfernen. Es sind dies besonders Arsen, Schwefel und Kupfer. Die geringsten Mengen dieser Elemente reichen hin, um das Zinn zu den meisten Verwendungen (ausser zur Herstellung von geringem Löthzinn) untauglich zu machen. Arsen und Schwefel lassen sich durch wiederholtes Rösten der Erze und Verwaschen des Röstgutes entfernen. Das Kupfer sucht man durch Verwitternlassen der Erze nach Möglichkeit in Sulfat überzuführen und dieses dann durch Wasser auszulaugen. Die Röstung wird in Muffelöfen ausgeführt. — Das Verschmelzen der Erze auf Zinn und reiche Schlacke wird in grossen Flammöfen vorgenommen,

unter denen ein zum Theil mit Wasser gefülltes Gewölbe angebracht ist, um das durch den Herd des Ofens durchsickernde Zinn in Gestalt von Granalien aufzunehmen. Der Herd ist aus feuerfesten Steinen hergestellt, über denen eine Lage Thon angebracht ist. Er ist 4,88 m lang, in der Mitte 2,97 m und an der Feuerbrücke 1,83 m breit. Die Rostfeuerung ist je nach der Beschaffenheit der Steinkohle 1,83 bis 2,05 m lang und 1,22 bis 1,37 m breit. Die Höhe von der Rostfläche bis zum Gewölbe beträgt 0,76 m. Das Erz wird mit 13 bis 15 Proc. magerer Steinkohle oder Anthracit und 3 Proc. Krätzen vom Raffiniren des Zinns beschickt. Der Einsatz in den Ofen beträgt 4 t; seine Verarbeitung nimmt $7^1/_2$ Stunden in Anspruch. Das gewonnene Zinn, welches 99,5 Proc. reines Metall enthält, wird raffinirt. In der Schlacke sind 20 bis 40 Proc. Zinn vorhanden. Eine Analyse ergab 35 Proc. Zinn, 15 Proc. Silicium, 18 Proc. Aluminium, 9 Proc. Eisen, sowie nicht bestimmte Mengen von Magnesium, Titan, Calcium und Mangan. Das Verschmelzen der reichen Schlacke auf Rohzinn und arme Schlacke ist ein vereinigtes reducirendes und niederschlagendes Schmelzen. Das in der Schlacke als Silicat enthaltene Zinn wird durch Eisen ausgeschieden, indem sich Zinnsilicat und Eisen in der Schmelzhitze in Eisensilicat und Zinn umsetzen. Die Schlacke wird mit Eisen, Kalkstein, Raffinirkrätze und Anthracit beschickt. Als die beste Zusammensetzung der Beschickung hat man nachstehende ermittelt: 30 Th. Schlacke, 12 Th. Raffinirkrätze (aus Zinnoxyd und Eisenoxyd bestehend), 2,75 Th. Eisen, 6 Th. Anthracit (Culm), 2,4 Th. Kalkstein. Die Oefen besitzen dieselbe Einrichtung wie die Oefen zum Verschmelzen der Erze. Der Schmelzprocess dauert 7 Stunden; man erhält Rohzinn (rough metal) und arme Schlacke. Das erstere enthält 95,5 Proc. Zinn, der Rest ist hauptsächlich Eisen. Die Schlacke enthält gegen 60 Proc. Kieselsäure, 2,5 Proc. Zinn als Silicat und bis 10 Proc. Zinn in der Form von Körnern. Aus der armen Schlacke wird das Zinn gewonnen, indem sie mit einer geringen Menge von Kohle und Kalkstein in Flammöfen umgeschmolzen wird. Hierbei setzen sich die Zinnkörner (prills) zu Boden, während das verschlackte Zinn zum Theil reducirt wird und sich mit den Körnern vereinigt. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Beschickung ist: 40 Th. arme Schlacke, 2,5 Th. Kohle (Culm) und 2,5 Th. Kalkstein. Das Verschmelzen eines Einsatzes dauert 5 bis 6 Stunden. Man gewinnt unreines Zinn und eine Schlacke, welche abgesetzt wird. Das unreine Zinn enthält 80,5 Proc. Zinn und 19,5 Proc. Eisen, die Schlacke im Durchschnitt noch 5 Proc. Zinn. — Das beim Schlackenschmelzen erzeugte Zinn wird zweimal raffinirt, während das beim Verschmelzen der Erze gewonnene nur einmal raffinirt wird. Das erste Raffiniren des Schlackenzinns wird im Erzschmelzofen vorgenommen. Man erhält hierbei ein Zinn mit 95 Proc. reinem Metall, sowie Krätze mit 65 Proc. Zinn und 25,5 Proc. Eisen. Die Krätze wird bei der Verarbeitung der Schlacken zugefügt. — Zum zweiten Raffiniren des Schlackenzinns wie zum Raffiniren des Zinns vom Erzschmelzen dient der Saigerflammofen. Hierbei entstehen Saigerdörner mit 65 Proc. Zinn und 11,5 Proc. Eisen (von den Metallen ist eine beträchtliche Menge als Oxyde vorhanden) und raffinirtes Zinn. Aus 100 Th. unreinem Zinn erhält man 96,5 Th. raffinirtes Zinn und 4,5 bis 5 Th. Saigerdörner. Das ausgesaigerte Zinn wird in gusseiserne Kessel abgestochen, aus denen man es mit Löffeln ausschöpft und in einem dünnen Strahle in einen zweiten, 1,25 m tiefer liegenden Kessel hinabfallen lässt (tossing). Ist es jetzt noch nicht hinreichend rein, so wird es in diesem zweiten Kessel gepolt. Die Zusammensetzung des raffinirten Zinns ist: 99,76 Proc. Zinn, 0,07 Proc. Antimon, 0,02 Proc. Blei, 0,04 Proc. Eisen. Kupfer, Arsen und Schwefel sind nicht darin vorhanden. Das aus 100 Th. Erz gewonnene Zinn vertheilt sich auf die verschiedenen Erzeugnisse wie folgt: Metall vom Erzschmelzen (ore metal) 58 Th. mit 57,7 Th. Zinn; Metall vom Verschmelzen der reichen Schlacke (rough metal) 9 Th. mit 8,6 Th. Zinn; Metall vom Verschmelzen der armen Schlacken (rough metal from prill) 2 Th. mit 1,6 Th. Zinn; zusammen 67,9 Th. In der Schlacke verbleiben als Verlust 1,4 Th. Zinn. (J. 1898.)

In Tostedt bei Hamburg werden von Robertson und Bense bolivianische Erze mit aller Art zinnhaltigen Abfällen in zwei Flammöfen verschmolzen[1]).

Die Gesammtproduction an Zinn beträgt jährlich etwa 82 000 t. Davon liefert Deutschland 900 t, Cornwall 5 bis 9000 t, Australien etwa 9000 t, Banca 9000 t, Billiton 5 bis 6000 t, Straits 45 000 t, Bolivia 4000 t. China soll 10 bis 20 000 t Zinn gewinnen, nur für eigenen Gebrauch.

Eigenschaften. Das Zinn besitzt eine silberweisse Farbe mit einem geringen Stich ins Bläuliche, verbunden mit vollkommenem Metallglanze. Nächst dem Blei ist das Zinn das weichste der Metalle, doch besitzt es schon so viel Härte, dass eine frei schwebende Zinnstange beim Anschlagen einen Klang hören lässt. Beim Biegen knirscht es um so stärker, je reiner es ist. Das Zinn ist sehr geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern ausstrecken. Beim Reiben ertheilt das Zinn den Fingern einen eigenthümlichen und lange anhaftenden Geruch. Das spec.

1) Vgl. Schnabel: Metallhüttenkunde, 2, S. 414.

Gewicht des reinen Zinns ist 7,28, welches durch Hämmern und Walzen bis auf 7,29 erhöht werden kann. Bis fast auf den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Zinn spröde und lässt sich durch Hammerschläge zertheilen. Dient das Zinn zu Gusswaaren, so hängen Glanz und Festigkeit von der Temperatur des geschmolzenen Zinns im Augenblicke des Ausgiessens ab; war es so stark erhitzt, dass die Oberfläche des Metalles Regenbogenfarben zeigte, so erscheint es nach dem Erstarren auf der Oberfläche gestreift und rothbrüchig; war es dagegen zu wenig erhitzt, so ist es auch nach dem Erstarren matt und kaltbrüchig. Bei starker Weissglühhitze beginnt das Zinn zu sieden und sich langsam zu verflüchtigen. Das geschmolzene Zinn bedeckt sich an der Luft mit einer grauen, aus Zinnoxydul und metallischem Zinn bestehenden Haut, Zinnkrätze genannt. Durch fortgesetztes Schmelzen bei Luftzutritt verwandelt sich das Zinn in gelblichweisses Zinnoxyd (Zinnasche). An der Luft büsst das Zinn nach und nach seinen Glanz ein.

Anwendung. Man verwendet das Zinn zu Geschirren zum Haus- und Tischgebrauch, zu Destillirhelmen, Kühlapparaten und Röhren, zu Kesseln für Färber und Laboratorien u. dgl. Durch Walzen und Schlagen unter dem Stanniolhammer stellt man die Zinnfolie (Stanniol) dar, von welcher die stärkere Sorte (Spiegelfolie) zum Belegen der Spiegelplatten, die dünnere zum Ausfüttern von Büchsen, Kästen, zum Einwickeln von Chokolade, Seife, Käse u. s. w. benutzt wird. Das Schlagsilber oder unechte Blattsilber (Silberschaum) ist Zinn mit etwas Zink versetzt und in dünne Blättchen ausgeschlagen. In Verbindung mit Blei wird das Zinn zu Zinngeschirren verarbeitet, weil diese Legirungen härter sind als jeder der Bestandtheile für sich und daher der Abnutzung besser widerstehen [1]). Eine Legirung von Zinn mit Blei heisst 2pfündig, wenn sie auf 1 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält, 3pfündig, wenn sie auf 2 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält u. s. f. Zinn mit kleinen Mengen Kupfer, Antimon und Wismuth legirt, bildet das häufig zu Löffeln u. s. w. verarbeitete Compositionsmetall. Das Britanniametall, welches zu Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen, Kaffee- und Theekannen häufige Anwendung findet, besteht aus 90 Th. Zinn und 10 Th. Antimon. Gewöhnlich enthält das Britanniametall kleine Mengen (0,09 bis 0,8 Proc.) Kupfer, häufig auch 1 bis 3 Proc. Zink und in einem Falle fanden sich in englischer Legirung nicht unbeträchtliche Mengen (0,83 Proc.) Arsen. Die Britanniawaaren werden häufig galvanisch versilbert.

Verzinnen. Die zu verzinnenden Gegenstände werden vorher durch Scheuern, Abwaschen oder durch saure Beizen gereinigt. Die Oxydation des aufgetragenen Zinns wird durch Colophonium und Salmiak vermindert, welche beide das entstandene Oxyd augenblicklich wieder reduciren. — Die Verzinnung des Kupfers und Schmiedeisens geht leicht vor sich, indem man das zu verzinnende Gefäss fast bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt, geschmolzenes Zinn darauf schüttet und das Metall vermittels eines Büschels Werg, der mit etwas Salmiak bestreut worden ist, auf die Oberfläche des Kupfers durch Reiben vertheilt. Gegenstände von Messing, wie Stecknadeln, werden behufs des Verzinnens in einem verzinnten Kessel mit Zinnkörnern (Weisssud oder Zinnsud), und mit einer Lösung von saurem weinsaurem Kali einige Stunden lang gekocht. Die verzinnten Gegenstände werden mit Kleie oder mit Sägespänen abgerieben. — Um Eisenblech zu verzinnen, werden die Bleche mit Schwefelsäure oder Salzsäure gebeizt, darauf in schmelzenden Talg und dann in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Nachdem die Bleche hinreichend mit Zinn überzogen sind, werden sie aus dem Zinnbade entfernt, von überflüssigem Zinn befreit und mit Kleie gereinigt (J. 1889, 343).

Die Abfälle des Weissbleches, welche 4 bis 8 Proc. Zinn enthalten, werden gesammelt, entzinnt und als Schmiedeisenabfälle verwerthet oder auf Eisenvitriol verarbeitet. Die Entzinnung geschieht dadurch, dass man die Abfälle mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt und aus der Lösung das Zinn mittels Zink ausfällt. Beim Kochen der Abfälle mit Schwefel und Soda bildet sich Natriumsulfostannat (J. 1894) [2]). — Besser noch werden die Blechabfälle als Anode in verdünnte Schwefelsäure oder auch in Natronlauge gehängt; das Zinn wird auf Kupferplatten, welche mit dem negativen Pole verbunden sind, niedergeschlagen und lässt sich als Platte abheben.

Wenn man verzinntes Blech mit Säuren ätzt, so geschieht es häufig, dass sich auf der Oberfläche des Zinns perlmutterartig glänzende Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, dass das Zinn bei schnellem Erkalten krystallisirt. Durch Behandeln des Bleches mit Säuren, am besten mit einem Gemenge von 2 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Wasser werden die krystallinischen Stellen blossgelegt, die, durch die ungleiche Reflexion des Lichtes, mattere und

---

1) Verhalten des bleihaltigen Zinns gegen Säuren J. 1879, 196; 1883, 223; 1887, 467. Gesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen s. J. 1887, 466.

2) Sonstige Vorschläge: J. 1883, 230; 1884, 250; 1885, 173; 1887, 477; 1889, 336; 1891, 296; 1892, 271; 1896, 241.

lichtere Stellen zeigen. Auch durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von geschmolzener Stearinsäure (Palmitinsäure) lassen sich die Krystallflächen erzeugen. Man nennt solches Blech gemort oder geflammt *(moiré métallique)*.

Wismuth.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich hauptsächlich bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge, ferner in Peru, Chile und in Australien, meist gediegen auf Kobalt- und Silbergängen im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, und im Uebergangs- und Kupferschiefergebirge. Ausserdem kommt es oxydirt vor als Wismuthocker, Bi_2O_3, mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, Bi_2S_3, und als Wismuthkupfererz (mit 49,24 Proc. Wismuth).

Das meiste Wismuth liefern die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten zu Schneeberg befinden. — In früherer Zeit schied man das Wismuth durch Aussaigerung aus seinen Erzen ab, indem man diese in geneigt liegenden gusseisernen Röhren erhitzte, wobei das Wismuth sich verflüssigte und abfloss. Auf diese Weise gewann man natürlich nur den Theil Wismuth, welcher in gediegenem Zustande im Erze enthalten war, und auch diesen bei weitem nicht vollständig. Der Rest fiel als Nebenproduct bei der Verschmelzung der kobaltreichen Saigerrückstände auf Smalteglas, wobei das Wismuth sich unter der entstehenden Kobaltspeise ansammelte und wiederum durch Saigerung von dieser getrennt wurde. Das unvollkommene Verfahren der Erzsaigerung hat man jedoch verlassen.

Auf den sächsischen Blaufarbenwerken kommen nach Cl. Winkler zur Zeit sämmtliche Wismuth- und Wismuth-Kobalterze direct zur Verhüttung, nachdem man sie einem Röstprocess unterworfen hat, und werden in den Häfen der Smalteglasöfen einfach unter Kohle-, Eisen- und Schlackenzuschlag eingeschmolzen. Das reducirte Metall scheidet sich dabei unter der Schlacke in zwei scharfgetrennten Schichten ab; die obere besteht aus Kobaltspeise (Arsenkobalt mit Arsennickel und Arseneisen), die untere aus Wismuth. Da der Schmelzpunkt des Wismuth ein sehr niedriger ist, so sticht man dasselbe in flüssigem Zustande ab, sobald die darüber liegende Speiseschicht erstarrt ist.

Dieses Rohwismuth ist ziemlich rein und enthält nur geringe Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Schwefel und Arsen (vgl. J. 1881, 121). Der Läuterungsprocess besteht darin, dass man auf einer schwach geneigten Eisenplatte ein Holzfeuer entzündet und die Rohwismuthbrote langsam darin niederschmelzen lässt. Es fliesst dann ein fast reines Wismuth ab, während die fremden Beimengungen als Gekrätz auf der Eisenplatte zurückbleiben, das Arsen aber zur Verflüchtigung gelangt. Das in einer erwärmten eisernen Schüssel aufgefangene Raffinatwismuth wird hierauf in halbkugelförmige eiserne Formen ausgekellt, die im Boden das Wappen der sächsischen Werke tragen, welches sich im Wismuthbrote abformt. Diese Wismuthbrote haben ein Gewicht von 10 bis 12 k und bilden die fertige Handelswaare.

Nach Matthey (J. 1893) wird das Wismuth zur Entfernung von Arsen über seinen Schmelzpunkt (etwa 500°) erhitzt und fortwährend gerührt, wobei das Arsen als Arsentrioxyd entweicht. Wird Wismuth 6 bis 8 Stunden bei 350 bis 450° zeitweilig mit einem trockenen Holzstabe umgerührt, so scheidet sich das Antimon als Oxyd an der Oberfläche ab. Arsen und Antimon sollen durch dieses einfache Verfahren völlig entfernt werden können.

Auch aus der Glätte und der Testasche vom Silberfeinbrennen stellt man in Freiberg auf nassem Wege Wismuth dar, indem man namentlich die Testasche mit verdünnter Salzsäure auszieht; aus der Flüssigkeit fällt man durch Wasser basisches Chlorwismuth, welches nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Soda, Kohle und Glas in eisernen Tiegeln reducirt wird [1]).

Eigenschaften. Wismuth ist ein röthlich-weisses Metall, von starkem Glanz, grossblättrigem Gefüge, Härte und solcher Sprödigkeit, dass es gepulvert werden kann. Bei vorsichtigem Hämmern ist es jedoch etwas dehnbar.

Die Zusammensetzung von sächsischem (I), von peruanischem (II) und von australischem (III) Wismuth ist z. B.:

---

1) Die sächsischen Blaufarbenwerke liefern jährlich etwa 180 hk, Freiberg 25 hk, Johanngeorgenstadt 15 hk, Altenberg 5 hk und England aus überseeischen Erzen 25 hk Wismuth.

	(I)	(II)	(III)
Wismuth	99,77	93,372	94,103
Antimon	—	4,570	2,621
Arsen	—	—	0,290
Kupfer	0,08	2,058	1,944
Silber	0,05	—	—
Schwefel	0,01	—	0,430
	99,91	100,000	99,388

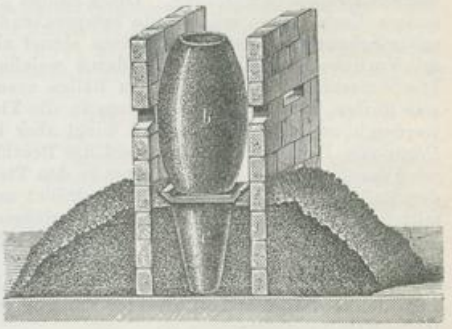
Anwendung. Man benutzt das Wismuth zu Legirungen, als Oxyd mit Borsäure und Kieselsäure geschmolzen zu optischen Gläsern, zu Porzellanlüsterfarben, und als basisch salpetersaures Wismuthoxyd zu weisser Schminke *(Blanc de fard)* und zu medicinischen Zwecken. Unter den Legirungen des Wismuths sind die mit Blei, Zinn und Cadmium (s. d.) die wichtigeren. Newton's leichtflüssige Legirung besteht aus 8 Th. Wismuth, 3 Th. Zinn und 5 Th. Blei und schmilzt bei 94,5°. Rose's Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn und schmilzt bei 93,75°. Ein geringer Zusatz von Cadmium macht diese Legirungen noch leichtflüssiger. Eine Legirung von 3 Th. Blei, 2 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth, deren Schmelzpunkt bei 91,6° liegt, eignet sich zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypen u. s. w.

Antimon.

Vorkommen. Das Antimon[1]) kommt am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz, Sb_2S_3 (Stibnit), der auf Lagern und Gängen im Granit und im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge bricht, vor. Auch findet sich das Antimon als Antimonoxyd, Sb_2O_3, in den beiden Mineralien Valentinit (rhombisch) und Senarmontit (tesseral); letzteres kommt in grosser Menge bei Constantine (in Algerien) und auf Borneo vor.

Gewinnung. Man gewinnt das Antimon, indem man das Grauspiessglanzerz ausschmilzt und das Schwefelantimon hierauf entschwefelt. Das Ausschmelzen geschieht in einigen Gegenden in Tiegeln *b* (Fig. 262), deren Böden durchlöchert sind und welche auf kleineren Tiegeln *c* stehen, die rund herum von heissem Sand oder Asche umgeben sind. Rascher lässt sich die Aussaigerung des Schwefelantimons bewerkstelligen, wenn man das Antimonerz auf den geneigten Herd eines Flammofens bringt und dafür sorgt, dass das aus den Erzen aussaigernde Schwefelantimon von dem tiefsten Punkte des Herdes durch eine Rinne nach einem ausserhalb des Ofens befindlichen Behälter fliesst.

Fig. 262.



Zur Gewinnung des Antimons mittels der Röstarbeit wird das Schwefelantimon auf der Sohle eines Flammofens unter beständigem Umrühren geröstet, bis es zum grössten Theil in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt worden ist. Das geröstete Product, die Spiessglanzasche, wird in Tiegeln reducirt. Zur Reduction würde schon Erhitzen allein genügen, da das Röstgut immer unzersetztes Schwefelantimon enthält: $3\,Sb_2O_4 + 2\,Sb_2S_3 = 10\,Sb + 6\,SO_2$; da sich aber Antimonoxyd verflüchtigen würde, wenn man keine Decke anwendete, so vermischt man die Spiessglanzasche mit rohem Weinstein oder Kohle und Soda. Man lässt den Regulus langsam

1) Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Das Metall wurde von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. hergestellt.

unter der Schlackendecke erstarren, damit er jene sternförmige krystallinische Oberfläche erhalte, welche man im Handel begehrt (vgl. J. 1884, 235).

Oder man entfernt den Schwefel aus dem Schwefelantimon durch ein Niederschlagsmittel (Eisen, Eisenschwamm). 100 Th. Schwefelantimon, 42 Th. Schmiedeisen, 10 Th. calcinirtes Natriumsulfat und 3,2 Th. Kohle haben sich als passendes Verhältniss bewährt. Um zugleich einen arsenfreien Regulus zu erlangen, schmilzt man 16 Th. des so erhaltenen Antimons, den man, wenn er noch nicht eisenhaltig genug ist, mit 2 Th. Schwefeleisen versetzen kann, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trockener Soda zusammen und erhält die Masse eine Stunde lang im Fluss. Den Regulus schmilzt man ein zweites Mal mit 1,5 Th. und ein drittes Mal mit 1 Th. Soda, bis die Schlacke hellgelb ist. Zur Abscheidung des Arsens scheint die Gegenwart von Schwefeleisen Bedingung zu sein, indem, wie man annimmt, eine dem Arsenkies ($FeS_2 + FeAs_2$) ähnlich zusammengesetzte Verbindung entsteht (J. 1883, 207).

In England verwendet man zur Verarbeitung von Stibnit einen 16,5 m langen und 2,25 m breiten Ofen. Die Ofensohle liegt etwas tiefer als die Hüttensohle, so dass das flache Gewölbe, welches Feuerungen und Heizraum bedeckt, sich nur wenig über das Pflaster des Arbeitsraumes erhebt. An jedem Ende dieses langen kanalartigen Ofens befindet sich eine Feuerung, deren Heizgase nach Umspülung der Tiegel durch Oeffnungen in der kurzen Mittellinie der Ofensohle in den unterirdischen Fuchs entweichen. Seitenwände und Gewölbe des Ofens sind mit 25 mm dicken Gusseisenplatten bedeckt und in geeigneter Weise verankert; auch ist die Hüttensohle, welche im übrigen mit Steinpflaster versehen ist, an beiden Längsseiten in einer Breite von 1 m mit Gusseisenplatten belegt. — In dem Ofengewölbe und natürlich auch in der Gusseisenbedeckung sind 42 Oeffnungen (360 mm weit) ausgespart, welche zum Einsetzen der Schmelztiegel dienen sollen. Diese „Topflöcher" sind gewöhnlich mit in Eisenreifen eingeklemmten Scharmottedeckeln verschlossen. Die Tiegel haben eine Höhe von 30 cm und einen oberen Durchmesser von 28 cm (Aussenmaasse); sie bestehen aus einer Mischung von Sourbridge- oder Hexham-Thon und Graphit. Von den 42 Tiegelplätzen werden die den Feuerungen zunächst gelegenen Paare zum „Sternen", dem Raffiniren des Rohmetalles benutzt, während an den anderen Stellen das erste und zweite Schmelzen vorgenommen wird. Die erste Beschickung besteht für jeden Tiegel aus 19 k Erz, 7,2 k Schmiedeisenabfällen, 1,8 k Salz und 0,5 k Schaum von der zweiten Schmelzung. Diese Zahlen gelten für ein Erz von 52 Proc. Metallgehalt, für andere Verhältnisse müssen sie entsprechend geändert werden. Das Eisen der Beschickung sollte Schmiedeisen sein; Gusseisen eignet sich weniger gut als Zuschlag. Man benutzt sogar mit Vorliebe Weissblechabfälle, durch welche ein weisseres Antimonmetall erzielt werden soll. Die Weissblechabfälle werden zu Bällen zusammengehämmert, welche natürlich nur so gross sein dürfen, dass sie noch bequem in die Tiegel, und zwar oben auf die Beschickung gelegt werden können. Solch ein Ball wiegt aber höchstens 6 k; das fehlende Eisen wird dann in Form von Dreh- oder Bohrspänen der Beschickung zugemischt. Die gemischte Beschickung wird durch einen eisernen Trichter in den Tiegel eingeschüttet; ist Weissblech zur Hand, wird der Ball oben auf die Mischung gedrückt und während der Schmelzoperation, wenn nöthig, mittels eines eisernen Stabes hinuntergestossen. — Durchschnittlich kann man in 12 Stunden in einem Tiegel 4 Schmelzen fertig bringen. Nach Beendigung einer jeden Schmelze wird der Tiegel gehoben und sein Inhalt in eine bereit stehende Form ausgekippt. Der entleerte Tiegel wird, wenn er noch brauchbar ist, sofort wieder in den Ofen eingestellt und erhält eine frische Beschickung. — Das in bedeckter Form abgekühlte und nach dem Erstarren von Schlacke befreite Metall enthält:

91,63 Proc. Sb,
7,24 „ Fe,
0,82 „ S.

Es folgt nun ein Schmelzen dieses Rohmetalles mit ausgesaigertem Antimonsulfid. Die Beschickung ist folgende:

38 k gröblich zerkleinertes Rohmetall,
3 bis 4 k Antimontrisulfid,
1,8 k Salz (kann auch Kelpsalz sein).

Das Abschöpfen der Schlacke nach beendigter Schmelzung, wozu man sich gusseiserner Löffel bedient, muss schnell ausgeführt werden. Der Abhub von dieser Operation wird der ersten Beschickung wieder zugesetzt. Das zweite Schmelzresultat ist ein Metall folgender Zusammensetzung:

99,53 Proc. Sb,
0,18 „ Fe,
0,16 „ S.

Um nun noch die letzten Verunreinigungen zu entfernen und besonders, um zu erreichen, dass das Metall beim Erkalten „sternt", d. h. die charakteristisch krystallinische Oberfläche zeigt, ist noch ein drittes Schmelzen mit dem sog. Antimonfluss erforderlich. Man schmilzt zunächst 3 Th. amerikanischer Potasche mit 2 Th. gemahlenem, ausgesaigertem Antimonsulfurets zusammen. Nachdem die Masse in ruhigen Fluss gekommen ist, führt man in kleinem Maassstabe eine Probeschmelze damit aus. Gibt das mit diesem Flusse behandelte Metall noch keinen guten Stern, so setzt man je nach dem Aussehen des erhaltenen Metalles von dem einen oder andern der genannten Stoffe dem Flusse noch zu, bis dieser eine Metallprobe in gewünschter Weise zum Sternen bringt. — Das Metall der zweiten Schmelzung muss sehr gründlich von anhängenden Schlackentheilen und unrein erscheinenden Metallstücken, wenn nöthig unter Zuhilfenahme scharfer Hämmer, befreit werden, andernfalls würde das dritte Schmelzen vollständig resultatlos verlaufen. Die bei diesem Reinigungsverfahren abfallenden Metallspäne und Stücke werden natürlich bei dem zweiten Schmelzen wieder zugesetzt. — Die Beschickung für einen Tiegel besteht wieder, wie vorher, aus 38 k Metall. Die Menge des Antimonflusses richtet sich nach der Form der in die Tiegel eingepackten Metallbarren; jedenfalls müssen diese von dem Flusse vollständig eingehüllt sein. Man kann auf durchschnittlich 4 k des Flussmittels rechnen. Das Metall wird zuerst in die Tiegel eingestellt, und erst, wenn man den Beginn des Schmelzens beobachtet, wird der Fluss zugesetzt. Sobald alles gut eingeschmolzen ist, rührt der Arbeiter nur einmal mit einem eisernen Stabe schnell um und giesst dann den Tiegelinhalt sofort in die bereit stehenden Formen (J. 1892).

Zu Banya in Ungarn wird Antimon im Hochofen erschmolzen (J. 1886, 219).

Für die elektrolytische Gewinnung des Antimons ist vorgeschlagen eine Lösung von 3,4 k Sb_2S_3 und 7,2 k $Na_2S.9H_2S$, entsprechend der Formel $Sb_2S_3.3Na_2S$ unter Zusatz von 2 bis 3 Proc. Chlornatrium zu zerlegen. Erhalten werden 2,435 k Antimon und in der Lösung 1,29 k NaHS, 1,2 k Na_2S_2 und 1,563 k $Na_2S_2O_3.5H_2O$. Der Vorgang an der Kathode scheint entsprechend der Formel

$$Sb_2S_3.3Na_2S + 3H_2 = Sb_2 + 6NaHS$$

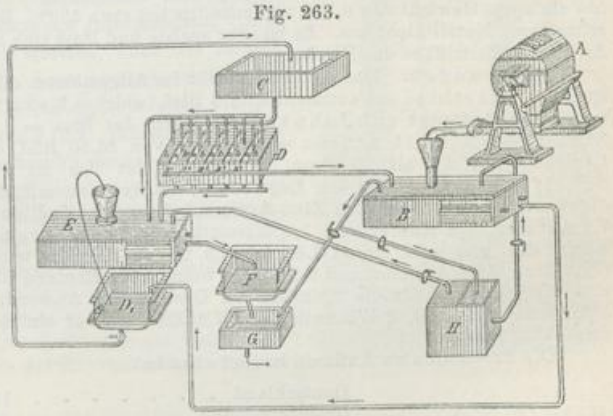
stattzufinden, an der Anode nach

$$6NaHS + 3O = 3H_2O + 3Na_2S_2.$$

Zu Zersetzungszellen kann man eiserne Gefässe beliebiger Form benutzen, und dienen dieselben gleichzeitig als Kathoden. Nimmt man ein Gefäss von viereckigem Durchschnitt, so kann man die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten vergrössern. Zwischen je zwei Eisenplatten kommt, isolirt vom Eisen, eine Bleiplatte als Anode (J. 1885, 429; 1887, 457).

Das Verfahren von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 67 973) besteht im Wesentlichen darin, dass Sulfide, welche mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze bilden, durch Behandlung mit Alkali-Sulfiden-Sulfhydraten oder -Polysulfureten in Lösung gebracht und in diesem Zustande der Elektrolyse unterworfen werden. Das fein gemahlene schwefelarsen- oder schwefelantimonhaltige Erz kommt aus der Mühle *A* (Fig. 263) in das mit Rührwerk versehene Extractionsgefäss *B*. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfhydrates, welches im Stande ist, nach folgenden Gleichungen die Schwefelverbindungen des Antimons und Arsens aus ihren gepulverten Erzen in Lösung zu bringen:

Fig. 263.



I. $$Sb_2S_3 + 6NaHS = (Sb_2S_3.3Na_2S) + 3H_2S,$$
$$Sb_2S_3 + 6KHS = (Sb_2S_3.3K_2S) + 3H_2S,$$
$$Sb_2S_3 + 6NH_4.SH = (Sb_2S_3.3(NH_4)_2S) + 3H_2S,$$

dem entsprechend:

II. $$As_2S_3 + 6NaHS = (As_2S_3 . 3Na_2S) + 3H_2S,$$
$$As_2S_3 + 6KHS = (As_2S_3 . 3K_2S) + 3H_2S,$$
$$As_2S_3 + 6NH_4 . SH = (As_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 3H_2S.$$

Die gewonnene Lauge wird in der Nutsche D_1 vom extrahirten Erzrückstand getrennt und kommt, nachdem sie in einem Behälter C gesammelt wurde, in die Kathodenabtheilungen eines elektrolytischen Fällgefässes D, welches durch Diaphragmen in mehrere negative Abtheilungen a und mehrere positive Abtheilungen b getheilt wurde. Diese Diaphragmen sollen dem Durchgang des Stromes möglichst wenig Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion der beiden, in den Elektrodenabtheilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Dies wird am besten durch rasche Circulation und Anwendung colloidaler Scheidewände, wie z. B. in Gelatine gekochte Asbestpappe, erzielt, welche Diaphragmen jedoch nicht Gegenstand dieses Patentes sind. Die positiven Abtheilungen dieses Fällgefässes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden (Kohle, Platin), während die negativen Abtheilungen offen und mit Metallplatten (Kupfer, Antimon) als Kathoden versehen sind. Der an der Kathode vor sich gehende Fällprocess lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

III. $$(Sb_2S_3 . 3Na_2S) + 6H = Sb_2 + 6NaHS,$$
$$(Sb_2S_3 . 3K_2S) + 6H = Sb_2 + 6KHS,$$
$$(Sb_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 6H = Sb_2 + 6NH_4HS.$$

IV. $$(As_2S_3 . 3Na_2S) + 6H = As_2 + 6NaHS,$$
$$(As_2S_3 . 3K_2S) + 6H = As_2 + 6KHS,$$
$$(As_2S_3 . 3(NH_4)_2S) + 6H = As_2 + 6NH_4 . HS.$$

Es wird daher das extrahirte Antimon vollständig gefällt und zugleich eine Lauge gewonnen, welche im Stande ist, neues Antimon und Arsen aus den Erzen aufzunehmen. Diese Lauge kehrt durch 1, 2, 3, 4, 5 wieder in das Rührwerk B zurück, wo sie mit frischem Erz gemengt wird. Der in den Anodenabtheilungen kreisende Elektrolyt richtet sich nach den nach der Extraction des Antimons oder Arsens fallenden Erzrückständen. Enthalten letztere Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zink, Kobald, Nickel, so kann man als Anodenflüssigkeit ein Alkalichlorid (NaCl, KCl, NH_4Cl) verwenden, welches bei der Elektrolyse sei es gasförmiges, sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, welches in einem zweiten Rührwerk E mit dem auf der Nutsche D_1 zurückbleibenden Erzrückstande zusammengebracht wird, wobei die oben erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche F von der Gangart getrennt werden. Die Cu, Au, Ag, Bi, Zn, Co, Ni, Hg enthaltende Lösung wird mit dem nach Gleichung I. aus den Extractionsgefässen entweichenden Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden, in grösserer Menge vorhandenen Metalles behandelt. — Ist auf keine derartigen Metalle im Erzrückstand Rücksicht zu nehmen, so kann das entwickelte Chlor anderweitige Verwendung finden. — Bis jetzt haben die elektrischen Verfahren wenig praktische Bedeutung.

Eigenschaften. Das Antimon ist fast silberweiss mit einem Stich ins Gelbliche, besitzt starken Metallglanz und ein blätterig krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt in Rhomboëdern, hat ein spec. Gewicht von 6,712 und schmilzt bei etwa 430°. Beim Erstarren dehnt sich das geschmolzene Metall nicht aus. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht in Pulver verwandeln. An Härte übertrifft es das Kupfer.

Legirungen. Das Antimon macht im Allgemeinen die Metalle glänzender, härter und spröder. Hartblei ist antimonhaltiges Blei, welches bis zu 12 Proc. Antimon enthält. Setzt man nach Calvert und Johnson die Härte des Blei = 1, so ist die einer Legirung von 34,86 Blei und 65,14 Antimon = 11,7 und von 86,50 Blei und 13,50 Antimon = 4,0. Die Legirung mit 17 bis 20 Proc. Antimon bildet das zu Buchdruckerlettern angewendete Schriftmetall. Unter den Legirungen des Antimon mit Zinn ist das Britanniametall die werthvollste. Aehnlich Zinn-Antimonlegirungen sind das Pewtermetall (89,3 Zinn, 7,1 Antimon, 1,8 Kupfer und 1,8 Wismuth), das Métalargentin (85,5 Zinn und 14,5 Antimon), das hier und da zu Löffeln und Gabeln benutzt wird, und das Asberrymetall (77,8 Zinn, 19,4 Antimon und 2,8 Zink), welches in England als Lagermetall für Lokomotiven und Waggons und für die Spindeln bei Drehbänken Anwendung findet. Eine Legirung von 5 Antimon, 5 Nickel, 2 Wismuth und 87,5 Zinn ist vor einiger Zeit als Ersatz des Neusilbers empfohlen worden.

Die Production an Antimon beträgt etwa in

Deutschland	1600 t
Grossbritannien	2000
Frankreich	600
Oesterreich-Ungarn	1100
Italien	500
Ver. Staaten	680

Arsen.

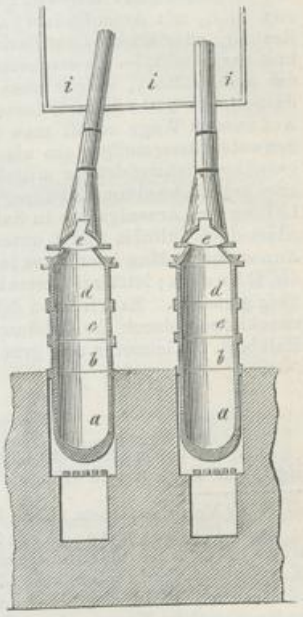
Vorkommen. Das Arsen[1]) findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen verbunden. Die Oxydationsstufen des Arsens kommen in der Natur nicht in solcher Menge vor, dass eine technische Benutzung derselben möglich wäre. Kleine Mengen von Arsen finden sich in allen Pyriten und gelangen in die daraus dargestellte Schwefelsäure.

Herstellung. Man stellt Arsen durch die Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arsens (Scherbenkobalt) oder durch Erhitzen von Arsenkies (Giftkies, Misspickel, FeSAs), und Arsenikalkies, Fe_4As_6 ($FeSAs = FeS + S$ und $Fe_4As_6 = Fe_4As_2 + 2\,As_2$), dar oder auch durch Reduction des weissen Arsens (der Arsenigsäure): $As_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + As_2$.

Es erscheint im Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Krusten von 5,72 spec. Gewicht, die bei 180° dampfförmig werden und in einem geschlossenen Gefässe bei höherer Temperatur schmelzen. Es führt den Namen Fliegenstein, Scherbenkobalt oder Näpfchenkobalt, welcher zuweilen 8 bis 10 Proc. Schwefelarsen enthält. Das reine Arsen benutzt man bei der Fabrikation von Schrot und wohl auch zur Erzeugung eines Lichtes (durch Verbrennen von Arsen in einem Strom von Sauerstoff), welches unter dem Namen „Indisches Feuer" zu trigonometrischen und kriegstelegraphischen Signalen benutzt wurde.

Arsenigsäure (Arsenigsäureanhydrid, Arsentritoxyd, weisses Arsen) As_2O_3 (Rattengift, Giftmehl, Hüttenrauch), wird bei der Verarbeitung arsenhaltiger Kobalt-, Nickel-, Silber- und Zinnerze von den Blaufarbenwerken, auf Zinn- und Silberhütten u. dgl. als Nebenproduct gewonnen, indem man die arsenhaltigen Erze in Flammöfen röstet und die sich entwickelnden Dämpfe durch Kanäle und Kammern leitet, um die Arsenigsäure zu verdichten. In Schlesien wird Arsenkies eigens zur Gewinnung von Arsenigsäure geröstet. Das Sublimiren geschieht in eisernen Kesseln *a* (Fig. 264), auf welche man eiserne Ringe *b c d* und auf diese eine Haube *e* stellt, welche vermittels der Röhren mit der Kammer *i* in Verbindung steht. Neber dieser Kammer befinden sich noch einige andere Kammern. Nachdem alle Fugen verstrichen worden sind, beginnt die Sublimation. Die Hitze muss dabei so gesteigert werden, dass die in der Kammer *i* sich ansammelnde Arsenigsäure weich zu werden beginnt; nach dem Erkalten erscheint sie als ein vollkommenes Glas (Arsenglas) mit muscheligem Bruche, Glasglanz und Durchsichtigkeit, welche mit der Zeit weiss, porzellanartig, opal- und wachsartig glänzend wird. Sie ist wie alle anderen Arsenpräparate im höchsten Grade giftig. Zuweilen finden sich in der Arsenigsäure kleine Mengen von Schwefelantimon und von Antimonoxyd.

Fig. 264.



Man benutzt die Arsenigsäure in Glycerin gelöst als Arsen-Glycerin in der Kattundruckerei als Beize, zur Reinigung des Glases (namentlich des Krystallglases) während

1) Nach Berthelot geht aus den Schriften griechischer Alchemisten, z. B. des Olympiodorus, welcher im 5. Jahrh. lebte, hervor, dass denselben die Gewinnung der Arsenigsäure aus den in der Natur vorkommenden Schwefelarsenverbindungen bekannt war. Die Säure bezeichneten sie mit den Namen Alaun und Bleiweiss. Das metallische Arsen war ebenfalls bekannt.

des Schmelzens, zur Darstellung von Arsenpräparaten (arsenigsaure Alkalien, Schweinfurtergrün und viele andere Kupferfarben), als antiseptisches Mittel beim Ausstopfen von Thierbälgen, in alkalischer Lösung zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin, in Salzsäure gelöst zum Graubeizen von Messing und zuweilen zum Härten von Eisen u. s. w. — 1 Th. krystallisirter Arsenigsäure löst sich in 355 Th. Wasser von 15°, während 1 Th. amorpher Säure nur 108 Th. Wasser zur Lösung braucht.

Arsensäure, H_3AsO_4, erhalten durch Kochen von 4 Th. Arsenigsäure mit 3 Th. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und Abdampfen der Lösung bis zur Trockne, wird zuweilen anstatt der Weinsäure in der Zeugdruckerei und ausserdem zur Bereitung gewisser Theerfarben, namentlich des Rosanilins oder Fuchsins, angewendet. — Das saure Natriumarseniat (saures arsensaures Natron, Natriumdihydroarseniat NaH_2AsO_4), welches einige Färbereien und Zeugdruckereien als Befestigungsmittel der Beizen verwenden, wird durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen von 36 Th. Arsenigsäure mit 30 Th. Natriumnitrat oder durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumarseniat und Natriumnitrat (oder auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol) erhalten. Durch Sättigung der Lösung dieses Salzes erhält man das sog. gesättigte arsensaure Natron (Dinatriumhydroarseniat, $Na_2HAsO_4 . 12 H_2O$), welches ebenfalls im Stoffdruck und in der Färberei verwendet wurde [1]).

Realgar, rothes Arsen, Rubinschwefel, Arsenrubin, Rauschroth, As_2S_2, kommt häufig auf Erzgängen krystallinisch oder in deutlichen Krystallen vor und wird künstlich dargestellt, indem man Schwefel mit überschüssigem Arsen oder Arsenigsäure zusammenschmilzt, oder im Grossen Arsenkies mit Schwefelkies der Destillation unterwirft oder das Schwefelarsen aus den Schwefelsäurefabriken der Hütten unter Gasdruck zusammenschmilzt und das so erhaltene Rohglas durch Sublimation läutert. — Realgar (oder Rothglas der Arsenhütten) erscheint als rubinrothe Masse von muscheligem Bruche, die mit Kaliumnitrat gemengt und angezündet unter Verbreitung eines weissen glänzenden Lichtes verbrennt. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zu Weissfeuer; der Satz dazu besteht aus 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar.

Operment, Auripigment, As_2S_3, Rauschgelb wird künstlich (als ein Gemenge von As_2S_3 mit Arsenigsäure) durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsenigsäure oder Realgar, oder durch Destillation einer entsprechenden Mischung von Arsenkies und Schwefelkies dargestellt. — Es erscheint in derben, hellorangegelben, durchsichtigen Massen (Gelbglas der Arsenhütten), welche stets viel Arsenigsäure enthalten, so dass das auf trockenem Wege dargestellte gelbe Schwefelarsen vielleicht als ein Arsenoxysulfuret betrachtet werden kann. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen einer salzsauren Lösung von Arsenigsäure mit Schwefelwasserstoffgas (so als Nebenproduct beim Reinigen der mit Hilfe von Pyriten dargestellten Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff) oder durch Zersetzen von Natriumsulfarseniat mit verdünnter Säure, oder endlich von besonders schöner Farbe durch Kochen einer Lösung von Arsenigsäure in Salzsäure mit Natriumthiosulfat. Das auf nassem Wege erhaltene Arsensesquisulfuret findet unter dem Namen Königsgelb als gelbe Farbe in der Oelmalerei Anwendung. Man benutzt es in der Färberei als Reductionsmittel des Indigs und zur Darstellung des Rhusma; letzteres besteht aus 9 Th. Kalk und 1 Th. Operment mit etwas Wasser zu einem Teig gemacht. Es wird von den Orientalen als Enthaarungsmittel angewendet, lässt sich aber zweckmässig durch das Calciumsulfhydrat, erhalten durch Leiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei, bis letzterer eine graublaue Farbe angenommen hat, ersetzen.

Quecksilber.

Vorkommen. Das Quecksilber [2]) findet sich gediegen, hauptsächlich aber als Zinnober, HgS, auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefergebirge, im Uebergangs- und Flötz-

1) Vgl. das Gesetz über giftige Farben: J. 1887, 603.

2) Geschichte. Aristoteles, Dioskorides, Theophrast, Vetruvius, Plinius geben Nachricht von Quecksilber, und als Gewinnungsorte werden Armenien, Kapadocien, Karamanien, Aethiopien, besonders aber Spanien angegeben. Die Avala'er alten Baue scheinen älter zu sein. In den nicht schwer zugänglichen Hohlräumen fand man bisher nur rohe Thongefässe, welche Kenner als vorrömisch, wahrscheinlich der Steinzeit angehörig bezeichnen. — Neumann gab an, dass unsere Kenntnisse über die Phönizier auf keine Spur von Quecksilber hinweisen. Im Buche Sapientia, XIII. Kap. 14. Vers, ist die Anwendung von Zinnoberfarbe bei den Egyptern beim Bemalen von Götzenbildern erwähnt; das wäre also 300 bis 400 Jahre v. Chr. — D. Chimchi erklärt das hebräische Schaschar (Jeremias 22, 14, und Hesekiel 23, 14) als Sendschafer (Zinnober), womit die Wände, die Götterbilder, die Züge der Assyrier in Jerusalem gemalt sind; das wäre 600 Jahre v. Chr. Bei den Assyriern wahrscheinlich noch früher.

gebirge, und kommt zuweilen auch auf secundären Lagerstätten, in losen abgerundeten Stücken vor.

Die ausgezeichnetsten Fundorte des Zinnobers sind Almaden und Almadenjas in Spanien (Silur), wo er schon im Alterthume gewonnen wurde, und Idria in Krain (Kohlenformation). Ferner findet sich der Zinnober in der bayerischen Rheinpfalz (J. 1896, 233), Moschellandsberg, am Potzberge bei Kusel (Zechstein), bei Olpe in Westfalen, in einigen Gegenden Kärntens, zu Eisenerz in Steiermark, Horzowitz in Böhmen, an mehreren Orten Ungarns und Siebenbürgens, zu Vall'alta in Venetien, am Ural, in China und Japan, in dem Distrikt Sarawak auf Borneo, in Mexico (J. 1896, 234), zu Huancavelica in Peru und in bedeutender Menge in Californien (Uebergangsgebirge). Hierbei verdient auch das Quecksilberlebererz Erwähnung, ein unreiner, mit vielen thonigen und bituminösen Theilen gemengter Zinnober oder auch ein zinnober- und paraffinreicher Kohlenschiefer.

Gewinnung[1]). Zinnober wird beim Rösten der Erze zersetzt: $HgS + 2O = SO_2 + Hg$. Oder die Erze werden mit Kalk und Eisen erhitzt.

In Idria[2]) sind seit 1888 Fortschauflungsöfen nach Cermak und Spirek im Betriebe (Fig. 265 u. 266). Dieselben sind für solche Erze unentbehrlich, welche in Schüttröstöfen nicht zugutegebracht werden können, besonders viel Staub erzeugende Schutte oder grobes, im Schachtofen zerfallendes Brenngut.

Fig. 265.

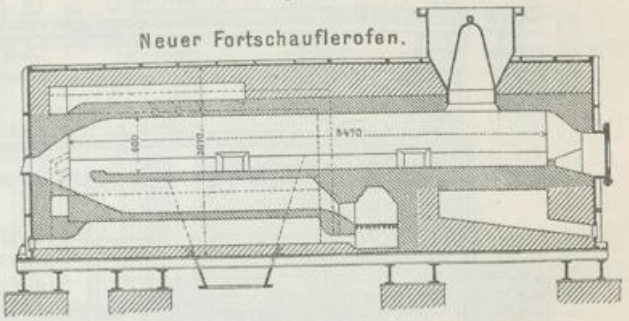
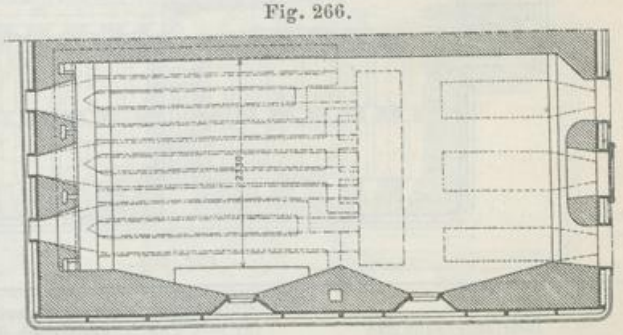


Fig. 266.



Zur Aufarbeitung der feinen Zeuge dienen die Schüttröstöfen (Fig. 267 u. 268 S. 320), und zwar werden im Nr. 1-Ofen die reschen reichen Erze mit sehr gutem Erfolge, die armen Erzgriese im Schüttröstofen Nr. 2 und 3 und in den Fortschaufleröfen verhüttet. Analog dem Schüttröstofen steht auch der moderne Fortschaufler und der Schüttofen auf einer genieteten, quecksilbersicheren Blechtasse; diese ruht auf in Cement ausgeführten, mit gusseisernen Platten abgedeckten Pfeilern und diese Pfeiler wiederum auf sorgfältig cementirtem Boden, um in den darin eingebetteten gusseisernen Sammelgefässen (Capellen) ein „Durchgehen" von Quecksilber sofort wahrnehmen zu können.

Vom Jahre 1872 bis 1875 erbaute Exeli seine drei einzeln stehenden Schachtöfen, von welchen einer mit einem Thonröhrencondensator versehen wurde (Fig. 269 u. 270 S. 321), 1878 Langer seine vier in ein Massiv vereinigten Schachtöfen, welche sieben Schachtöfen noch heute im Betriebe stehen.

1) Vgl. J. 1880, 203; 1885, 165; 1887, 455.
2) Seit 1490 im Betriebe; J. 1881, 100; 1894, 317.

Die Kammer- und Kanalstupp-, sowie die eigenen Schachtofenstupprückstände werden in den Schachtöfen 8, 9, 10 mit armer Erzgröb zusammen verarbeitet. Die Stupp wird mit Thonmehl gemischt, gestampft und in Stückform mit Holzkohle unter Zusatz von 40 k Ostrauer Würfelkoks pro Schicht und Ofen durchgesetzt. Ebenso wird das feinste gesiebte Erz, als für die Schüttröstöfen ungeeignet, mit Thonmehl gemischt zu Ziegeln geschlagen und in einem der neuen Schachtöfen wie die Kammerstupp verarbeitet.

Fig. 267.

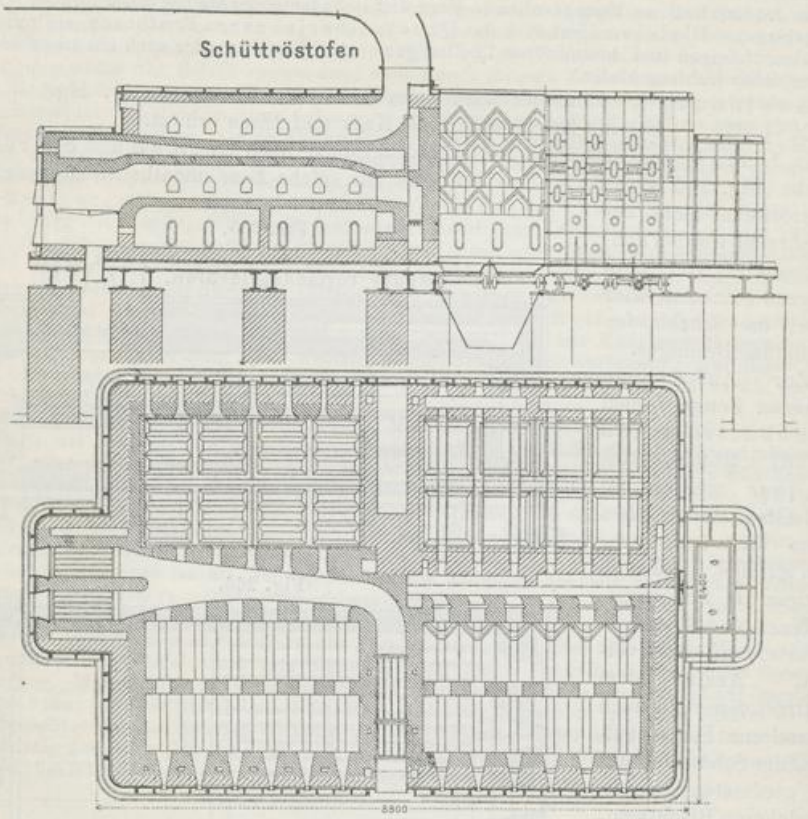


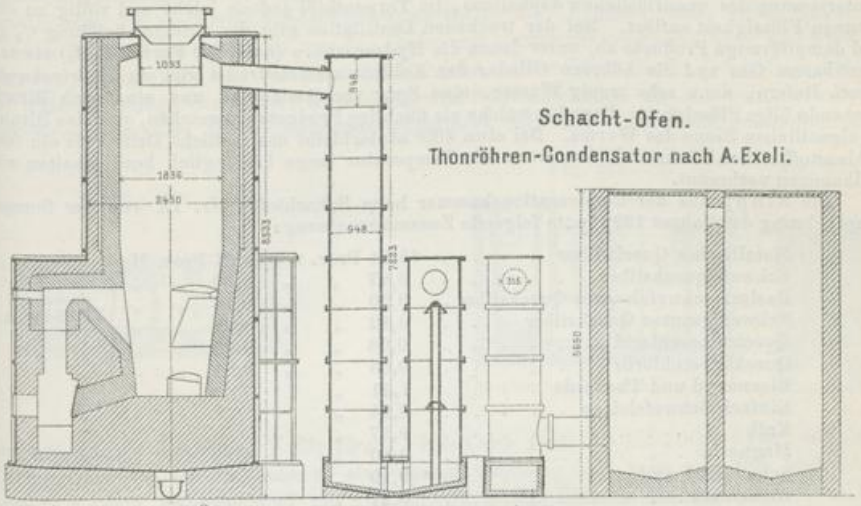
Fig. 268.

Betriebsergebnisse 1892	Aufbringen für je 1 Tag und Ofen	Brennmaterialverbrauch für 100 hk Aufbringen	Stuppfall in	Quecksilbererzeugung
	hk	cbm	Proc.	hk
Schachtofen, arme Erzgröb und Stupp	121,5	1,65 Holzkohle	0,5	1099,15
Schüttofen Nr. 1 armer und reicher Erzgries und Stupp	224	3,61 Brennholz	3,3	2042,72
Schüttofen Nr. 2 bis 3 armer Erzgries und Stupp	267,5	3,02	1,3	1177,54
Fortschaufler 1 bis 6 armer Erzgries und Stupp	66	4,20	1,9	712,57
Fortschaufler 7 bis 8 Leopoldischutt und Stupp	68,5	4,43	2	86,59
				5118,57

An metallischem Quecksilber wurde nach dem Durchschnitte der Jahre 1890, 1891 und 1892 entnommen:

Aus den Condensatoren	74,64 Proc.
In der gepressten Stupp, d. h. in den vom Quecksilber möglichst befreiten Pressrückständen blieben	14,89 „
Die in den weiter entfernten Kanälen und Kammern aufgefangene flüchtige Kammerstupp enthielt	2,22 „
Abgang an Quecksilber	8,25 „

Fig. 269.



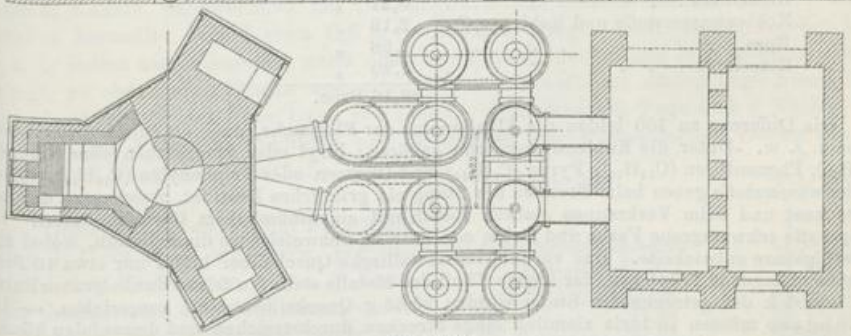


Fig. 270.

Die Erze in Idria hatten nach Janda (J. 1894 u. 1896) im Betriebsjahre 1892 folgende Proc. Zusammensetzung:

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröb
HgS	6,74	0,95	0,38
FeS_2	9,49	11,64	4,45
$FeCO_3$	2,52	6,66	4,76
$CaCO_3$	26,18	27,13	34,86
$MgCO_3$	16,69	10,24	24,92
$CaSO_4$	1,05	2,93	0,79
$MgSO_4$	0,44	0,74	0,32

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröb
$Ca_3P_2O_8$	0,75	0,41	0,32
Al_2O_3 (amorph)	2,60	4,80	3,53
SiO_2	30,04	31,77	23,82
Bitumen	0,97	0,70	0,68
Organische Substanz, Wasser	2,53	2,03	1,17

Im Allgemeinen ist das Bitumen ein dem Thierreiche entstammendes, nicht flüchtiges, kohlenstoffreiches (bei 45 Proc. Kohlenstoff) und wenig Stickstoff enthaltendes, harzartiges Gebilde, welches schwach bituminös riecht und sich im Aether zum beträchtlichen Theile mit Hinterlassung des unauflöslichen Asphaltens, im Terpentinöl jedoch leicht und völlig zu einer braunen Flüssigkeit auflöst. Bei der trockenen Destillation gibt das Bitumen beiläufig $^2/_3$ gas- und dampfförmige Producte ab, unter denen die Hydrocarbüre (nach der Formel C_3H_5) etwas an brennbarem Gas und die höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe viel an übelriechendem Rauch liefern, dann sehr wenig Wasser, eine Spur von Ammoniak und eine nach Bitumen riechende ölige Flüssigkeit; diese $^2/_3$, welche als flüchtige Producte entweichen, sind das Bitumen im eigentlichen Sinne des Wortes. Bei etwa 400° hinterbleibt das restliche Drittel als ein fester kohlenstoffreicher Rückstand, der, wenn die Temperatur lange hinlänglich hoch erhalten wird, vollkommen verbrennt.

Die Stupp aus der Condensationskammer beim Schachtofen Nr. IX von der Sommerhauptkehrung des Jahres 1892 hatte folgende Zusammensetzung:

Metallisches Quecksilber	65,04 Proc.	mit 65,04 Proc. Hg		
Schwefelquecksilber	6,97 „	„ 6,00 „ „		
Basisch-schwefelsaures Quecksilber	0,20 „	„ 0,16 „ „		71,38 Proc. Hg
Schwefligsaures Quecksilber	0,12 „	„ 0,08 „ „		
Quecksilberchlorid	0,08 „	„ 0,06 „ „		
Quecksilberchlorür	0,05 „	„ 0,04 „ „		
Eisenoxyd und Thonerde	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 „			
Kieselerde	1,20 „			
	99,16 Proc.			

Die Differenz zu 100 bilden die Alkalien aus der Flugasche, dann organische Riechstoffe, Nässe u. s. w. Unter die Kohlenwasserstoffe gehören: Idryl oder Fluoranthen oder Stuppfett ($C_{15}H_{10}$), Phenanthren ($C_{14}H_{10}$), Pyren ($C_{16}H_{10}$) und Chrysen oder Triphenylen ($C_{18}H_{12}$). Diese Kohlenwasserstoffe geben beim Brennen der Stupp ein grünliches Destillat, welches an der Luft eintrocknet und beim Verbrennen starken Rauch mit eigenthümlichem Geruche liefert. Die Stupp hatte schwarzgraue Farbe und färbte concentrirte Schwefelsäure dunkelbraun, wobei sich Schwefligsäure entwickelte. Das vorhandene metallische Quecksilber bildet nur etwa 10 Proc. zusammenhängende Tröpfchen, der übrige Theil des Metalls stellt ein feines dunkelgraues Pulver dar; aus 1 k der getrockneten Stupp wurden 95,66 g Quecksilbermetall ausgerieben. — Die Rauchgase müssen in Idria ziemlich lange Strecken durchstreichen und demzufolge können sie beim Verlassen der Centralesse keinen Quecksilberdampf enthalten. Das Quecksilber wird mit den leichten Flugrussflitterchen, deren Dichte bei 0,8 liegt, zum grössten Theile als festes Schwefelquecksilber (gegen 70 bis 90 Proc.) entführt und je grösser die Russbildung, bez. das Rauchvolumen ist, eine desto grössere Fortschleppung an Quecksilber findet statt. Dieser Umstand wird sich durch allzu lebhaftes Feuer, durch allzu mächtigen Ofenzug und durch allzu grossen Nässehalt der durchgesetzten Materialien steigern, wodurch der Zinnober aus den staubigen Erzen auch mechanisch mitgerissen wird.

Die Quecksilberhütte Cornachino (Italien) verwendet 2,7 m lange gusseiserne Muffeln. 140 k Erze werden mit 84 k Kalk gemischt in 6 Stunden abdestillirt. Ein Ofen mit 3 Retorten erfordert täglich 600 k Holz (100 k Erze somit 36 k Holz). Die aufbereiteten Erze enthielten 25 bis 30 Proc. Metall (J. 1887, 456).

In Almaden verwendet man neben dem alten Aludel-Destillirofen 2 Idriaöfen (S. 321); das nicht briquettirte Korn- und Kleinerz wird in 2 Livermore-Oefen

verarbeitet. Dies sind Flammöfen mit geneigter und sehr langer Sohle, die in eine Reihe unabhängiger und paralleler Rinnen zerfällt, in denen das Erz in Berührung mit der aufsteigenden Flamme herabrutscht; letztere wird durch wagrechte, quer über den Ofen liegende Ziegel begrenzt, welche ausserdem beim jedesmaligen Schlackenziehen unten an den Rinnen das selbstthätige Erzumwenden und die Flächenerneuerung für die Flamme bewirken. Einer dieser für Kornerz bestimmten Oefen hat eine ebene Sohle, der andere für Kleinerz ist stufenförmig; jener hat 10, dieser 12 Rinnen. Beide Sohlen haben 7 m Länge und 47° Fall. Die Luft für die Kohlenverbrennung auf dem Rost erwärmt sich erst, indem sie unter den unteren Sohlentheil hin streicht, und so benutzt man die verlorene Schlackenwärme theilweise (J. 1888, 363; 1889, 327).

In Neu-Almaden ist von den Oefen mit ununterbrochenem Gange nur noch der Christy'sche (Fig. 271 bis 273) im Betriebe. Der Ofenschacht *O* mit dem Drucke gut widerstehenden convexen, durchlöcherten Scheidewänden an den schmalen Seiten und Feuerungsraum *F*. Condensationskammern mit auf- und niedergehendem Zuge

Fig. 271.

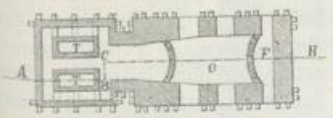


Fig. 272.

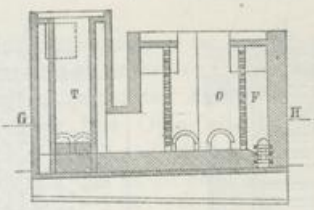
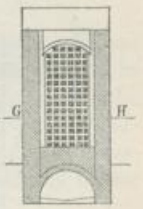


Fig. 273.



und mit Trockenkammern *T* für Erze. Ein Ofen fasst 80 bis 100 t Erze, welche in Körben oben in den Schacht so eingelassen werden, dass man auf dem Boden eine Anzahl Kanäle, entsprechend mit Oeffnungen in den Scheidewänden, aus groben Erzstücken herstellt, darauf etwa 0,6 m grobes Erz bringt, dann wieder Kanäle bildet u. s. f., indem man dieselben nach oben hin kleiner macht und hier feineres Erz hinbringt, zu oberst aber Stücke von altem Eisen, darauf eine dünne Lage Strohdünger und als oberste Schicht eine Lage von Lehm. Man feuert 5 Tage und 4 Nächte, lässt 3 Tage und 3 Nächte abkühlen und zieht dann bei weggerissener Decke die ausgebrannten Erze durch seitliche Raumlöcher aus.

Der Granitzaofen hat 2 Schächte (Fig. 274 bis 276) mit einem gemeinschaftlichen Fülltrichter *a* und 2 Essen oder Gaskammern *b*, welche derart durch 2 Scheider eingetheilt sind, dass der Scheider oberhalb der Feuerung im ersten unteren Drittel der Höhe und in der zweiten Gaskammer im mittleren Höhen-

Fig. 274.

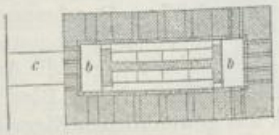


Fig. 275.

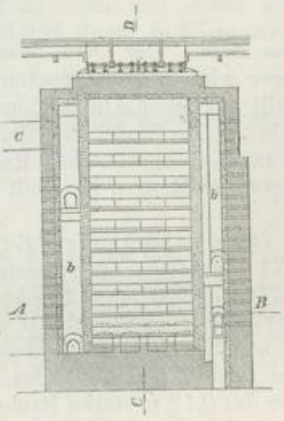
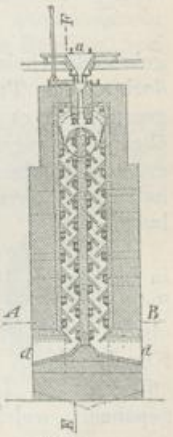


Fig. 276.



drittel sich befindet, in Folge dessen die Feuergase zunächst das untere Drittel durchstreichen, dann in die zweite Gaskammer treten, durch den Scheider gezwungen wieder in den Ofenschacht zurückgehen, dessen zweites Drittel durchziehen und in den oberen Theil der Gaskammer über der Feuerung eintreten. Von da strömen sie wieder durch das letzte Drittel des Ofens zu der oberen Hälfte der zweiten Gaskammer und treten schliesslich durch das Rohr *C* in die Condensatoren. Der Fülltrichter ist in Abtheilungen getheilt, deren jede abwechselnd, mit 45,4 k beladen, in 40 Minuten geleert wird, nachdem eine Ziehung durch 2 Ziehöffnungen *d* auf jeder Seite und an einem Ende des Ofens stattgefunden hat. Nach 40 Minuten wird aus den übrigen 4 Oeffnungen abwechselnd gezogen.

Zu den Feingries-, Schliech- oder Tierraöfen gehört der dem vorigen ähnliche, nur mit 3 Paar Ofenschächten und Fülltrichtern *e* versehene Scott-Hüttner'sche Ofen (Fig. 277 u. 278), unter deren jedem behufs der Entleerung sich ein flacher gusseiserner Träger *a* befindet, welcher dreimal so gross ist, wie die darüber befindliche Ablassöffnung. Der an beiden Enden auf Rollen ruhende Träger lässt sich mittels eines Hebelarmes *b* hin und her bewegen. Befindet sich der Träger in der mittleren Lage, so ruht die ganze Erzsäule auf ihm, indem die Erze so lange auslaufen, bis sich auf allen Kanten des Trägers der natürliche Böschungswinkel gebildet hat, wodurch die ganze Erzsäule im Gleichgewicht bleibt. Wird der Träger nun mittels des Hebers *b* hin und her bewegt, so fallen die ausgebrannten Erze von allen Kanten des Trägers in den Raum *c* in untergestellte Wagen. Die Scheidemauern zwischen 2 Schächten ruhen auf hohlen Trägern *d*. Die Feuerung befindet sich 1,5 m über der Ziehöffnung und die Verbrennungsluft zieht durch die ausgebrannten heissen Erze. Der Ofen fasst 46,3 t und die Erze bleiben 34 Stunden darin. Der Träger wird in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten in Bewegung gesetzt und es fällt aus jeder Ablassöffnung in 2 Stunden 1 t Erze heraus und wird ebensoviel zugeführt. Die Einführung der Scott-Hüttner'schen Oefen ist von grossem Einfluss auf die ökonomischen Resultate in Neu-Almaden gewesen und haben sich darin grössere Mengen Erze mit niedrigerem Halte vortheilhaft verarbeiten lassen.

Fig. 277.

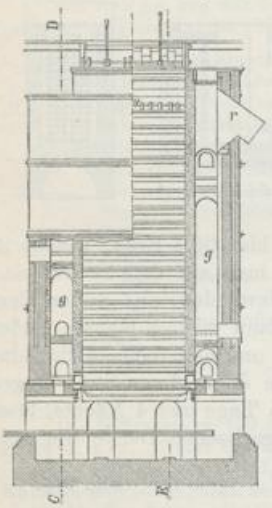
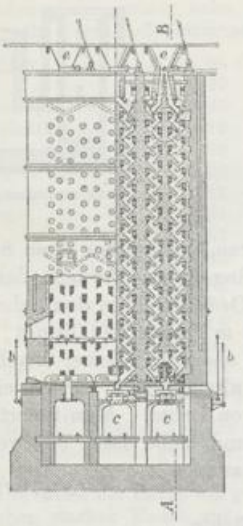


Fig. 278.



Die Oefen für grobkörnige Erze oder Stufen sind den von A. Exeli in Idria im J. 1871 angegebenen gepanzerten Schachtöfen sehr ähnlich (S. 321). Der Schacht *A* (Fig. 279 u. 280) mit 12 Schaulöchern *s* hat 1,87 m Durchmesser; die oberen 4 m sind cylindrisch, während der untere 2,3 m hohe Theil als abgestumpfter Kegel verläuft. Unter den drei seitlich angebrachten Feuerungen *f* liegen die Auszugsöffnungen *a*. Der runde Theil des Ofens ist mit einem 5 mm starken Blechmantel gepanzert, welcher das 0,12 m starke Rauhmauerwerk aus gewöhnlichen Ziegeln, eine

Zwischenfüllung und das 0,33 m starke Kernmauerwerk aus feuerfesten Steinen einschliesst. Der eckige Theil des Ofens ist mit gusseisernen, gut gekitteten und verschraubten Platten gepanzert; die gusseiserne Bodenplatte fällt nach der Mitte zu.

Fig. 279.

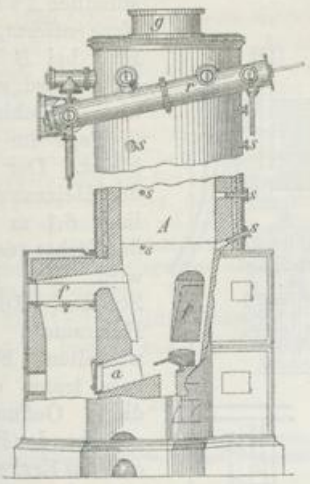
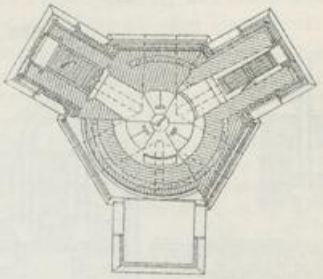


Fig. 280.



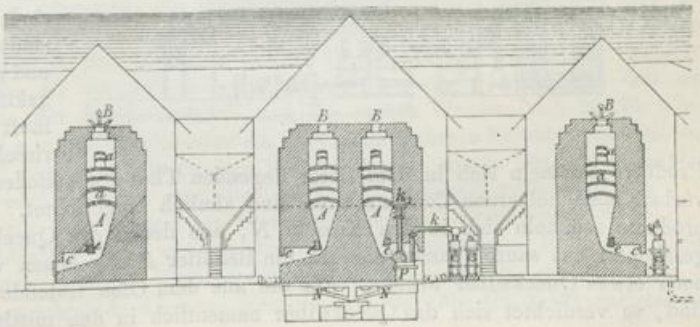
Die Gichtvorrichtung g ist mit Wasserverschluss versehen, 0,6 m unter der Gicht liegen die sechs gleichmässig vertheilten Abzugsöffnungen, welche mittels einer den Ofen umschliessenden Rohrleitung r die Gase und Dämpfe in ein grosses Gusseisenrohr und von da zu den Condensatoren weiter leiten (J. 1890, 428; 1894, 317).

In diesem Rohrsystem verdichtet sich bereits fast die Hälfte des gesammten Quecksilbers. Der Ofenschacht wird nicht vollständig angefüllt, sondern ein 1,2 bis 1,5 m hoher Raum leer gelassen, in welchem sich die Dämpfe ansammeln können. Alle 2 Stunden werden in Neu-Almaden 720 k reiche Stufen nebst 1,5 Proc. Koks eingefüllt, so dass täglich 10 t verarbeitet werden, mit einem Aufwande von 2,7 cbm Holz und 2 Mann zur 12stündigen Bedienung.

Die entgegengesetzte Bewegung des Röstgutes und der Feuergase nutzt letztere gut aus, so dass die abziehenden Dämpfe keine hohe Temperatur haben; die Röstung und Destillation wird unterhalb der Feuerung beendet. Wegen der geringen Unterhaltungskosten und leichten Bedienung würden diese Oefen eine viel grössere Verbreitung finden, wenn sie auch für Feinerze verwendbar wären, da die californischen Gruben mit Ausnahme Neu-Almadens fast nur Feinerze liefern.

Der Knox-Ofen (Fig. 281 bis 283) zu Knoxville, Redington, ist auch auf den Hütten Sulfurbank, California, Manhattan u. a. eingeführt. Der mit feuerfesten Ziegeln ausgefütterte, 11,7 m hohe Schachtofen A ist oben und unten aus geschlossenem Mauerwerk hergestellt und in der oberen Hälfte durch je 5 gemauerte Bögen a, von denen die 3 unteren immer weiter hervortreten, von den beiden nach aussen hin bis auf je eine Oeffnung vollkommen geschlossenen Kammern d und d_1 (Fig. 283) getrennt. Die Luftkanäle e dienen zur Kühlung des 2,5 m dicken Mauerwerkes. Die Sohle der

Fig. 281.



Kammern d_1 ist durch eine starke Eisenplatte gegen das Eindringen von Quecksilber geschützt. Die Beschickung des Ofens besteht aus 2 bis 3 Th. Stufen (von 0,06 bis 0,2 m) und 1 Th. Gries; bei viel und feuchtem Gries sinkt das Aufbringen auf täglich 16 und selbst auf 12 t herab. Der an der Gicht mit einem Kugelabschnitt B geschlossene Schacht wird ganz mit 75 t Erz gefüllt und durch die geneigte Oeffnung c stündlich 1 t todter Erze entfernt, während bei B nachgefüllt wird, so dass die Beschickung 3 Tage im Ofen bleibt. Der Rost des Heizraumes d liegt 6,1 m unter der Gicht; geschürt wird alle halbe Stunden. Die im Heizraum entwickelten Feuergase treten durch die Oeffnungen zwischen den Bögen a in das Erz, gehen mit den Destillationsproducten zwischen den entgegengesetzten Bögen in den Raum d_1 und von hier durch das Rohr k_1 in die gusseisernen Condensatoren I. Es sind dies rechtwinklige 2,4 m lange, 0,75 m breite und 1,5 bis 1,8 m hohe Kästen mit geneigtem Boden, welche durch Röhren k mit einander verbunden sind. Die Deckplatten sind am Rande aufgestülpt und werden durch Wasser gekühlt, welches überläuft und die Seiten berieselt. Die verdichteten Producte sammeln sich in dem tiefer liegenden Theile der Bodenplatte. Die damit verbundenen hölzernen Condensatoren sind ähnlich eingerichtet. Die Condensationsproducte sammeln sich in den Kesseln N, aus denen das Quecksilber in Flaschen geschöpft, das saure Wasser aber in die Behälter P abgelassen wird, in denen sich noch etwas Quecksilber absetzt. Da die aus dem Ofen tretenden Dämpfe sehr heiss sind, so verdichtet sich das Quecksilber namentlich in den mittleren Kühlern. Aus

Fig. 282.

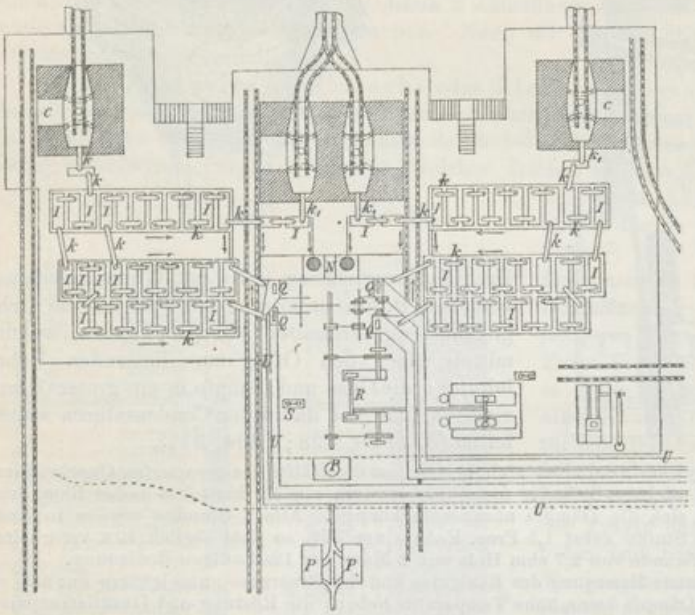
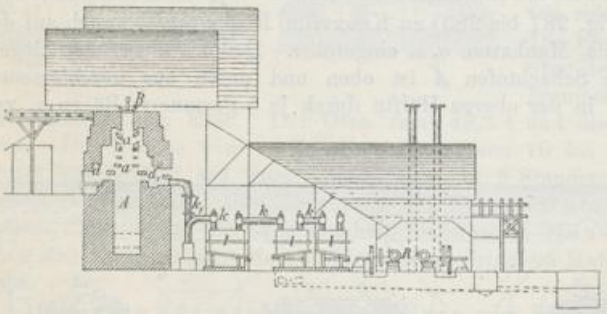


Fig. 283.



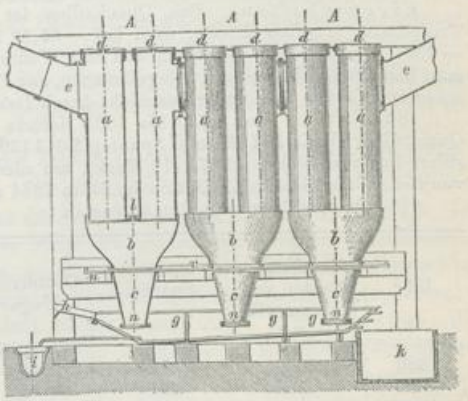
dem letzten Condensator werden die völlig gekühlten Gase mittels eines Roots'schen Gebläses Q, deren 4 Stück nebst Wasserpumpe S, Säge u. dgl. von der Maschine R getrieben werden, in die hölzernen Kanäle U von 0,60 m auf 0,75 m Querschnitt getrieben. Nach 89 m Länge vereinigen sich je zwei derselben in einen grösseren Kanal von 1,2 m auf 1,5 m Querschnitt, welcher die Gase in einen 350 m entfernten, viereckigen, 4,5 m hohen, hölzernen Thurm führt, dessen Geröllfüllung mit Wasser berieselt wird. Ein Ofen verarbeitet täglich 96 t Erze und erfordert 36 cbm Brennholz.

Kühlvorrichtungen. In Almaden geschieht die Verdichtung der Quecksilberdämpfe theilweise noch in Aludeln, d. i. birnförmigen, an beiden Enden offenen Gefässen von gebranntem Thon, welche so in einander gefügt werden, dass, wie Fig. 284 zeigt, das dünnere Ende des einen in das weitere des anderen passt, und das nach dem Lutiren der Fugen mit Thon und Asche lange Reihen — Aludelschnüre — entstehen. Der cylindrische Schachtofen ist durch ein durchbrochenes Gewölbe in zwei Abtheilungen getheilt. In der untern Abtheilung wird gefeuert, in die obere wird das Erz so gebracht, dass zu unterst grosse Stücke eines zinnoberhaltigen Sandsteines gebracht werden, der wegen geringen Gehaltes keine weitere Scheidung zulässt; auf diese Steine bringt man das reiche Erz. Die Dämpfe treten in die zwölf Aludelreihen. Jede Reihe ist 20 bis 22 m lang und zählt 44 Aludeln; es sind demnach 528 Aludeln bei jedem Ofen. Aus der am tiefsten Punkte liegenden Aludel fliesst das verdichtete Quecksilber durch eine Rinne in einen steinernen Behälter.

Die 1882 in Idria eingeführte Kühlvorrichtung für die Quecksilberdämpfe besteht aus 4 Röhrenreihen, welche durch je 3 senkrecht auf den Platten v

Fig. 284.

Fig. 285.



(Fig. 285) stehende, mittels Flanschen verbundene, hufeisenförmig, je aus zwei Röhren a, einem Zwillingsrohre b und einem Stutzen c zusammengestellte Condensatorelemente A gebildet werden. Die Röhren a sind mit Deckeln d, welche mit kleinen Putzlöchern versehen sind, geschlossen; die Platte bildet einen Theil der durch eine innere Umfangsrippe des Rohres b hergestellten Sitzfläche für die Röhren a und hat eine Putzöffnung, durch welche man in die Mitte des auf die Tragplatte v angeschraubten Röhrenstutzens e und auf den Boden des Stuppsammelkastens g gelangen kann. Die Röhrenansatzstücke n vermitteln die Verbindung zwischen den Ofengaszuleitungs- und Ableitungsröhren. Sämmtliche Röhren aus Gusseisen, ausgenommen das Rohr c, dann die Stuppsammelkästen g, sind mit einer 10 bis 15 mm starken Cementmörtelschichte ausgekleidet, welche als vortreffliches Schutzmittel gegen die schädliche und zerstörende Einwirkung der sauren Dämpfe und des sauren Wassers sich bewährt hat. Die Gase treten bei e in den Condensator ein, fallen im Rohre a herunter, wenden sich in dem Rohre b und steigen in dem zweiten Rohre a hinauf, um in den folgenden Condensatorelementen oder Hufeisen denselben Weg noch zweimal zurückzulegen. Die Condensationsproducte (Stupp) sind ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber, unverbrannten Kohlentheilchen, unzersetzten Kohlenwasserstoffen, Erz und Asche, Wasser aus der Feuchtigkeit der Verbrennungsluft, Brennmateriales und der Erze. — Das Dampfwasser, wechselnde kleinere Mengen von löslichen Quecksilbersalzen ent-

haltend, wird in die Holzkästen *k*, wo sich noch mitgerissene feste Bestandtheile absetzen können, dann in grosse cementirte Sümpfe geleitet, wo man es behufs Niederschlagens des Quecksilbers aus den Salzen mit Schwefelnatriumlauge bespritzt und erst nach diesem Läuterungsprocess in die wilde Fluth ablaufen lässt. — Die unter dem Wasser auf dem nach vorn geneigten Boden des Kastens *g* angesammelte Stupp wird mit Krücken auf die Platte *h* hinauf gebracht und nach dem Abtröpfeln des mitgerissenen Quecksilbers und des Wassers in vorgelegte Stupptransportschüsseln oder Kästen gefüllt. Das am tiefsten Theile des Kastens zusammengelaufene Quecksilber wird durch ein Abflussrohr in die Capelle *i* abgelassen. — Die Kühlung des Condensators wird durch das von oben zugeführte Wasser bewerkstelligt, indem man es auf der ganzen Oberfläche der Röhren *a* und *b* in dünner gleichmässiger Schicht herunterfliessen lässt; dasselbe sammelt sich in dem durch die Platte *nv* gebildeten wasserdichten Behälter und gelangt dann durch eine seitwärts angebrachte Lutte in einen Ableitungskanal.

Frictionscondensatoren werden hauptsächlich in Gestalt von Drehsieben (revolving screens) in gemauerten und eisernen Condensatoren angebracht. Eine im Mauerwerk gelagerte, von aussen zu drehende Achse, deren drei vorhanden sind, trägt eine Sperrklappe von dichten Bohlen, welche, horizontal gestellt, den Gasen den Durchgang versperrt. Stehen alle 3 Klappen lothrecht, so ist der Condensator in 2 Abtheilungen getheilt und bei Aenderung der Winkel erhält der Gasstrom verschiedene Richtungen. Hölzerne Arme an der Achse, wie Zähne eines Kammes angebracht, aber schraubenförmig vertheilt, bieten dem Zuge der Gase ein kleines Hinderniss und verursachen Wirbelbildung. Siebe und Condensator sind mit einer starken Asphaltschicht überkleidet. (Vgl. J. 1889, 331.)

Eigenschaften. Das Quecksilber ist metallglänzend, zinnweiss, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, wird bei —35,5° fest und siedet bei 360°. Sein spec. Gewicht ist = 13,5. Es verbindet sich leicht mit Blei, Wismuth, Zink, Zinn, Silber, Gold zu Amalgamen; man benutzt Amalgame zum Spiegelbelegen, zur Feuervergoldung, für das Reibzeug der Elektrisirmaschinen. Die Reinigung geschieht durch Destillation (J. 1888, 365).

Statistik. Von 1850 bis 1883 lieferte Californien 1 357 403 Flaschen zu je 34,695 k Quecksilber, Idria 272 834 und Spanien 1 044 139 Flaschen mit je 34,507 k. Der Preis für Quecksilber war am höchsten 1874 (12 Mark), am niedrigsten 1883 (3 Mark); in Folge dessen waren von den californischen 27 Hütten im März 1884 nicht weniger als 22 ausser Betrieb.

Die Quecksilberproduction betrug in t:

Jahr	Vereinigte Staaten von Nordamerika	Spanien	Oesterreich-Ungarn	Russland	Italien	Gesammt
1880	2090	1580	360	—	119	—
1890	796	1819	542	292	449	3898
1893	1047	1665	512	200	273	3697
1894	1056	1609	519	196	258	3638
1895	1252	1506	535	434	199	3926
1896	1068	1524	564	491	186	3833
1897	905	1709	532	617	192	3974
1898	1076	1681	500	633	192	4082

Zink [1]).

Vorkommen. Zink kommt in der Natur nie gediegen, häufig an Schwefel gebunden als Zinkblende, ZnS, und zuweilen in kleinen Mengen von Indium und von Gallium, oxydirt als Galmei, kohlensaures Zink oder Zinkspath, $ZnCO_3$, und als Kieselzinkerz, $Zn_2SiO_4 . H_2O$,

1) Geschichtliches. Zink ist im Alterthume nie *κασσίτερος*; dagegen lässt sich nicht bestreiten, dass Zink auch dem *κασσίτερος* beigemischt gewesen sein kann, da die Alten die Scheidung und Reinigung der Metalle noch nicht kannten und die Erze verschmolzen, wie sie

vor. Ausserdem findet es sich als Willemit (wasserfreies Zinksilicat), als Rothzinkerz, ein durch Mangan- und Eisenoxyd röthlich gefärbtes Zinkoxyd, als Franklinit, Fe_2ZnO_4, als Gahnit, Al_2ZnO_4, und in einigen Fahlerzen.

Herstellung. Die Destillation des Zinkes aus Galmei und gerösteter Zinkblende (s. Schwefelsäure) aus Muffeln ist besonders in Oberschlesien, Stollberg bei Aachen u. s. w. üblich. Die oberschlesischen Zinkmuffeln sind mächtige, ziemlich starkwandige Gefässe von ungefähr 200 bis 250 k Gewicht, die 75 bis 100 k Erz und 37 bis 40 k Reductionskohle fassen. Sie sind 36 bis 70 cm hoch, 170 bis 190 cm lang und 20 bis 26 cm breit. Die Wandungen sind an der Oeffnung 30 bis 35 mm stark, nehmen aber nach hinten an Stärke bis zu 50 mm zu. Glasuren der Muffeln werden im Allgemeinen nicht angewandt. Die beizumengenden Thone erhalten gewöhnlich eine Korngrösse von 1 bis 3 mm. Die Scherben und den Schiefer setzt man als ein Gemisch von Grobem (bis zu 9 mm Durchmesser) und Feinem zu, wie es der Kollergang, der meist in Gebrauch ist, liefert. Das grobe Scharmottekorn erhöht die mechanische Festigkeit der rohen Retorten, was wegen ihrer Schwere nicht ohne Belang ist. Das grobe Korn verhilft aber auch der Retorte zu der günstigen Eigenschaft, schnellen Temperaturwechsel bis zu einem gewissen Grade ertragen zu können, und vermindert wegen der geringeren Berührungsfläche die chemische Einwirkung, befördert also die Haltbarkeit. Das Scharmottefeine erhöht die Dichtigkeit der Masse und ihre Wärmeleitungsfähigkeit und gestattet zugleich, den Thonzusatz herabzusetzen. Alleinige Magerung durch Scharmottefeines wäre nicht zweckentsprechend, weil die Retorten sehr zum Reissen neigen würden. Die Muffeln stehen in dem gewölbten Zinkofen, zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung auf Bänken, so dass sie die Flamme umspielt. Das Zink sammelt sich flüssig in der Thonvorlage und wird mit eisernen Löffeln ausgekellt und in Formen gegossen (J. 1880, 182). Der in dem Vorstoss niedergeschlagene Zinkstaub oder Zinkrauch enthält gegen 98 Proc. Zink und dient als kräftiges Reductionsmittel, u. a. im Zeugdrucke.

In neuerer Zeit ist diese Rostfeuerung fast überall durch Gasfeuerung nach Siemens oder nach Boetius ersetzt. Im letzteren Falle hat der Ofen 2 Generatoren *a* (Fig. 286 u. 287 S. 330), so dass die Feuergase eines jeden Generators je den halben Ofen bestreichen und dann in der Mitte desselben durch einen gemeinsamen Hauptkanal *d* nach unten abziehen, bez. in die zwischen den Muffeln angebrachten Füchse *c* fallen und durch den die letzteren verbindenden Kanal in den Hauptkanal *d* abziehen. Die erforderliche Vergasungsluft strömt durch Züge *b* in den Ofen, die Verbrennungsluft wird durch in den Ofenwänden ausgesparte Kanäle *n* eingeführt. Der grössere Theil derselben wird aber durch die Ofenwände selbst in ausgesparten Kanälen *n* so eingeführt, dass diese Luft den im Verbrennungsschachte erst halb-

---

dieselben fanden oder zugeführt erhielten. Bekannt war das metallische Zink im Alterthume, wenn auch nur als zufälliges Nebenproduct, als Ofenbruch und zufälliges Destillat; das Metall wurde aber noch nicht mit einem bestimmten Namen belegt. Das ψευδάργυρος des Strabo ist unzweifelhaft Tropfzink. 1420 bezeichnet der Erfurter Mönch Valentinus den Ofenbruch seiner Form wegen mit „Zinken“ und 100 Jahre später nennt Paracelsus ein aus Kärnten kommendes Metall so, fügt aber bei, dass es keine „Malleabilität“ besitze, auch sonst von anderen Metallen verschieden sei, daher er es als Bastard der Metalle oder Halbmetall bezeichnet. Agricola erkannte 1550 in dem Zinkstuhle der Schmelzöfen zu Goslar wohl ein Metall, welches er Zink oder „Conterfey“ nannte; doch wusste er nicht, dass es im Galmei enthalten sei. Das erste Zink kam aus China und Ostindien nach Europa und wurde Spiauter benannt, ein Name, der sich bis heute in England für das Rohzink (Spelter) erhalten hat, während die Bezeichnung „Zinc“ dort nur für das Walzzink gebraucht wird. Durch fortgesetzte Versuche kam man endlich dazu, zuerst in England Mitte des vorigen Jahrhunderts das Zink metallisch darzustellen; ein Harzer, Johann Ruberg, brachte das Geheimniss der Zinkdestillation auf den Continent und richtete 1798 zu Wesollo in Oberschlesien die erste Zinkhütte ein.

verbrannten Feuergasen entgegentritt und sie so allmählich vollständig verbrennt, um eine gleichmässige Wärmevertheilung zu erzielen. Um die den Arbeiter beim Ausräumen so sehr belästigenden Dämpfe abzuführen, wird das Gewölbe der Vorkapellen mit einem

Fig. 286.

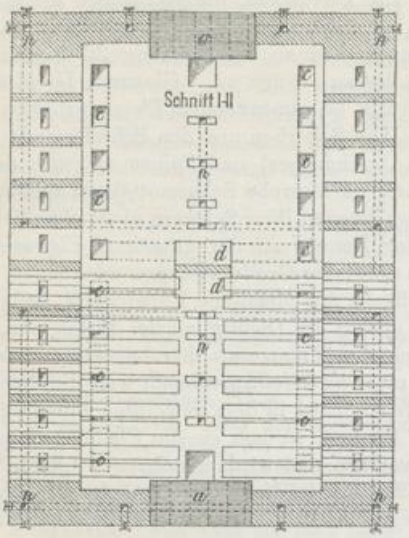


Fig. 288.

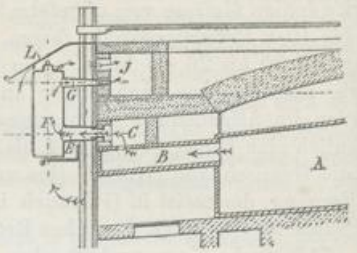
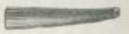


Fig. 289.

Fig. 290.

Fig. 291.



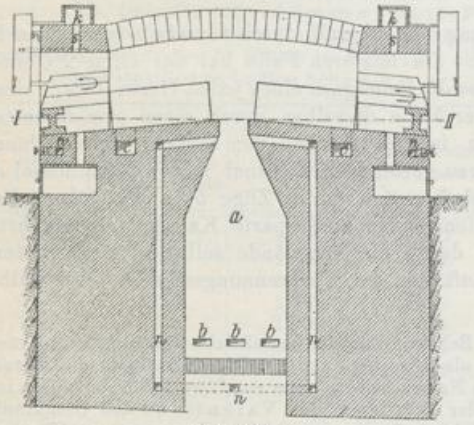


Fig. 287.

Abzugsschlitze s versehen, welcher in einem auf dem Ofenfirste hinlaufenden Kanal k mündet, der in eine kleine Esse führt.

Nach einem andern Vorschlage wird die Muffel A (Fig. 288) und Vorlage B, welche die Hauptmenge des Zinks zurückhält, durch CE mit Ballon F verbunden. Die Gase entweichen aus der oberen Düse G in den gemeinschaftlichen Ableitungskanal J und von hier in den Schornstein. Die beim Abstechen des Zinks entstehenden Gase werden durch einen Schirm L abgefangen und ebenfalls in den Kanal J abgeführt. (Vgl. J. 1894, 306.)

Nach der belgischen Methode geschieht die Destillation des Zinkes in Thonröhren, welche reihenweise und etwas geneigt neben und übereinander liegen. Die Röhren (Fig. 289) sind cylindrisch, gewöhnlich 1 m lang, haben eine Weite von 18 cm im Lichten und sind an dem einen Ende geschlossen. Mit der vorderen Oeffnung berühren die Röhren die Vorwand des Ofens; sie dient zum Eintragen der Beschickung, zum Abziehen der Zinkdämpfe und zum Entfernen der Destillationsrückstände. An jeder dieser Röhren wird eine 25 cm lange Ansetzröhre (Fig. 290) befestigt und an

diese endlich noch eine 20 cm lange Röhre von Eisenblech (Fig. 291) oder ein grösserer Blechbehälter geschoben, welche inwendig mit Lehm verstrichen ist, in der sich das Zink sammelt. Die Destillirröhren kommen in schwacher Neigung in Reihen übereinander in den Ofen. Während die belgischen Oefen früher mit 30 Röhren täglich 200 k Erz verarbeiteten, bewältigen die neueren mit 70 Röhren etwa 1200 k.

Die Zinkhütte in Letmathe betreibt Zinköfen mit je 76 Retorten von 1,05 m Länge und 16 cm Durchmesser. Jeder Ofen verarbeitet täglich 1600 k Erz ($^2/_3$ Blende, $^1/_3$ Galmei) von durchschnittlich 45 Proc. Zinkgehalt und erzeugt daraus 580 k Rohzink. Der Kohlenverbrauch beläuft sich auf etwa 23 hl Heizkohlen und 8 hl Reductionskohlen. An Retorten werden täglich für jeden Ofen durchschnittlich 3 Stück ausgewechselt. (J. 1880, 186.)

Nach der englischen Zinkgewinnungsmethode (in Wales, Sheffield, Birmingham, Bristol) findet eine sog. abwärtsgehende Destillation in Tiegeln statt. Das Verfahren ist in den letzten Jahren namentlich in Swansea durch belgische Oefen verdrängt.

Die Gewinnung von Zink in Hochöfen will bis jetzt nicht gelingen, da das Zink durch die Kohlensäure wieder zu Zinkoxyd oxydirt wird, oder mit den Gasen dampfförmig entweicht. (J. 1893, 343.)

Lungwitz (J. 1896) schlug vor, das Zinkerz unter 3 Atm. Druck zu reduciren, um das Zink als Regulus zu erhalten. Biewend (J. 1895 u. 1897) will Blende mit Eisen im Schachtofen niederschmelzen, Liebig (J. 1897) desgl. unter Druck. Praktische Anwendung haben diese Vorschläge noch nicht gefunden.

Aus den Vorlagen der Zinkdestilliröfen entweicht, wie Verf. (J. 1880, 186) nachgewiesen hat, fast reines Kohlenoxyd. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass der feste Kohlenstoff nur Kohlenoxyd bildet:

$$\begin{array}{lll} ZnO + C = & Zn + & CO \\ -850 & & +290 = -560 \text{ hw.} \end{array}$$

Oder aber, dass das anfangs gebildete Kohlenoxyd wieder reducirt werde ($CO_2 + C = 2\,CO$), dass also der ursprüngliche Vorgang wäre:

$$\begin{array}{lll} 2\,ZnO + C = & Zn_2 + & CO_2 \\ -1700 & & +970 = -730 \text{ hw.} \end{array}$$

Letzterer Vorgang bindet somit erheblich mehr Wärme als der erstere, ist sonach unwahrscheinlich. Dazu kommt, dass Zink durch CO_2 oxydirt wird; dem entsprechen auch die Wärmeverhältnisse:

$$\begin{array}{lll} Zn + CO_2 = & ZnO + & CO \\ -970 & & +850 + 290 = +170 \text{ hw.} \end{array}$$

Die Reduction des Zinkes findet demnach vorwiegend oder ausschliesslich durch festen Kohlenstoff statt. Zur Gewinnung von 65 k Zink sind somit theoretisch nur 560 hw, für 1 k also nur 8,6 hw, entsprechend etwa 0,12 k Kohlen erforderlich. Thatsächlich wird aber etwa die zwanzigfache Menge Kohlen gebraucht, so dass die Wärmeausnutzung noch viel zu wünschen übrig lässt.

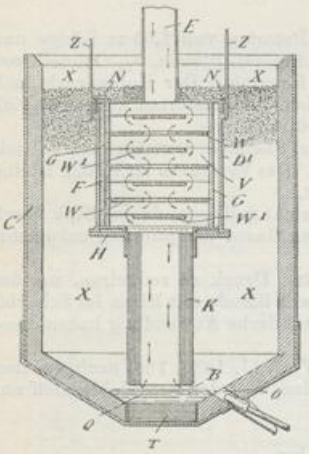
Zinkgewinnung mittels Elektricität.

Zahlreiche Vorschläge wurden gemacht Zink auf elektrischem Wege zu gewinnen.

Nach einem Vorschlage von Siemens & Halske (J. 1898) wird das Zink elektrisch abgeschieden und destillirt. Die Graphitelektrode K (Fig. 292 S. 332) trägt auf eisernen Rahmen W die Vorlage D_1. An den Platten W und W_1 verdichten sich die Zinkdämpfe. Sie werden von Röhrenstücken G getragen, welche durch Dichtungsringe, durch Bolzen F und Schrauben N zusammengehalten werden. Etwa nicht condensirte Gase entweichen durch E. Die ganze Vorrichtung ist mittels Metallstreifen Z aufhängbar, die auf bekannte Weise zur Regulirung des Flammenbogens dienen. X ist die Beschickung, C die Tiegelwandungen, B der Flammenbogen, T der Graphitboden, von dem die Schmelze Q durch O abgelassen wird. Wenn der Innenraum V der Kammer mit Condensationsproducten völlig gefüllt ist (an der Druckabnahme der Abgase bemerkbar), werden die Schrauben N entfernt, das Rohr E und

die Platten $W W_1$ mit ihren Rohrstücken aus der Kammer D_1 herausgenommen und durch neue Theile ersetzt. Das Rohr K und der Mantel D_1 der Kammer bleiben an ihrer Stelle. Durch Abschrauben der Bolzen F werden die Rohrstücke G auseinandergenommen und die Condensationsproducte entfernt. — Aehnlich Cowles (J. 1886, 215).

Fig. 292.



Lorenz (J. 1895) will geschmolzenes Chlorzink elektrolytisch zerlegen und durch Regelung der Klemmenspannung das erhaltene Zink gleichzeitig von Blei und Silber reinigen.

Luckow (J. 1881) wollte lösliche Anoden, zinkhaltige Erze und Röstproducte anwenden.

Nach dem Verfahren von Blas und Miest (J. 1883, 1302) besteht zur Verarbeitung von Zinkblende das Bad aus schwefelsaurem Zink $ZnSO_4 + ZnS = Zn + S + ZnSO_4$. So viel Zink sich also auf der Kathode niederschlägt, so viel löst sich von der Anode, während die entsprechende Menge Schwefel abgeschieden wird und von der mit in den Absatz gegangenen Gangart getrennt werden kann. Es braucht also die Blende nicht geröstet zu werden, und man gewinnt gleichzeitig den Schwefel als solchen; ausserdem ist aber auch weniger Stromarbeit erforderlich als bei den früheren Verfahren, weil hier nur die Zerlegung des Schwefelzinkes in Frage kommt, da:

$$\begin{array}{ccc} Zn \mid SO_4 & \rightarrow & Zn \mid S \\ -1061 & & +1061 - 413 = -413 \text{ hw} \end{array}$$

somit für 1 k Zink 413 : 65,5 = 6,3 hw, während zur Zerlegung von Chlorzink und schwefelsaurem Zink mehr als die doppelte chemische Arbeit erforderlich ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass reine Blende schlecht leitet, besser leitet die gewöhnliche, eisenhaltige.

Hermann (J. 1885) will Rohzink als lösliche Anode verwenden, die Friedrichshütte (J. 1885, 1339) Zinkschaum, Höflich (J. 1894) Zinkoxyd. (Vgl. S. 274 u. 279.)

Bei Verwendung löslicher Anoden ist viel weniger Stromarbeit erforderlich. Besteht z. B. bei der Zerlegung einer Zinkvitriollösung die Anode aus reinem Zink, so werden am negativen Pole für je 1 Mol. $ZnSO_4$ 1061 hw chemische Arbeit verbraucht, an der Anode wird aber genau so viel wieder entwickelt, so dass für den Strom nur die Ueberführung der Ionen von einem Pol zum andern u. dgl. mechanische Arbeiten bleiben, welche ihren Ausdruck in der Spannung bez. der Wärmeentwicklung finden. Jahn (J. 1883, 1299) hat gezeigt, dass trotz der Verschiedenheiten der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesammte Kraftverlust der Kette, z. B. für 1 Mol. schwefelsaures Zink und Kupfersulfat, derselbe ist, da sich bei der Ausscheidung von 1 k Kupfer 18 hw und von 1 k Zink 9,8 hw entwickeln, entsprechend für:

	Freie Wärme		Chem. Arbeit	
$ZnSO_4$	632	+	1061	= 1693 hw
$CuSO_4$	1147	+	560	= 1707 hw.

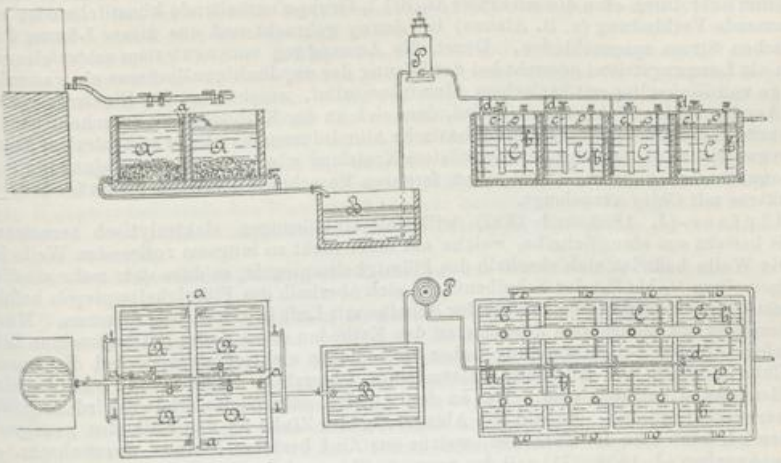
Die Anlage von A. Hirsch in Ilsenburg, Harz, die unter Benutzung von Wasserkraft in wahrscheinlich essigsaurer Lösung Zink elektrolytisch raffinirte, hat (anscheinend seit 1896) diesen Zweig ihres Betriebes eingestellt. Die Einzelheiten des Processes waren nicht in die Oeffentlichkeit gelangt.

Weitaus die meisten „Erfinder" wollen das Zink aus Lösungen niederschlagen.

L. Létrange (J. 1882) lässt Blende zunächst bei niedriger Temperatur rösten, um sie in schwefelsaures Zink überzuführen. Die gerösteten Erze werden in gemauerten, mit Asphalt überzogenen Behältern A (Fig. 292 u. 293), welche durch Röhren a verbunden sind, ausgelaugt. Die Löserückstände werden auf etwa vorhandenes Blei und Silber verarbeitet, die im Behälter B gesammelte Lösung von schwefelsaurem Zink wird erforderlichenfalls von Eisen u. dgl. gereinigt, dann durch Pumpen P und Röhren d in die Fällungsbehälter C geschafft. Die Kathoden b bestehen aus dünnem Zinkblech; doch kann auch polirtes Kupfer oder Messing verwendet werden, von welchem das sich ablagernde Zink leicht abgehoben werden kann. Die

Anoden c bestehen aus Kohle, Platin oder Blei. Die durch die Ausscheidung von Zink sauer gewordene Lauge fliesst ununterbrochen durch Röhren *o* ab, um zum Lösen von Zinkoxyd haltigen Massen zu dienen. Ist sehr reiner Galmei oder Zinkasche u. dgl.

Fig. 293 und 294.



zu verarbeiten, so werden diese mit etwas Kohle gemischt in einem porösen Gefässe als Anode in das Bad gehängt.

Létrange richtete eine derartige Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche auf seinem Walzwerke zu St. Denis ein; eine zweite Anlage für Blei und Silber haltige Blende ist im Departement du Var erbaut. Hat sich auf den als negativen Polen eingehängten Messingblechen eine 4 bis 5 mm dicke Schicht von metallischem Zink abgesetzt, so nimmt ein Arbeiter die Bleche heraus und hebt mit einem Messer die Zinkplatte ab, welche sich wie ein Stück Leder abziehen lässt. Das gewonnene Metall wird umgeschmolzen. Das von Létrange angegebene Verfahren, die Erze durch Behandlung mit Schwefligsäure in Sulfat zu verwandeln und diese elektrolytisch zu fällen, würde geeignet sein, gewaltige Massen armer Galmeihalden in Oberschlesien nutzbar zu machen.

Nach Angaben von Kosmann (J. 1883) erhält man in St. Denis im regelmässigen Betriebe (? d. Verf.) aus abgerösteter Blende mit 1 Pf. in 12 Stunden 8 k Zink, somit bei 1,4 k Kohlen für Stunde und Pferdekraft für 1 k Zink 2,1 k Kohlen, während in den oberschlesischen Zinkhütten für 1 k Metall durchschnittlich 2 k Reductionskohle und 9,8 k Heizkohle, zusammen also fast 12 k Kohlen verbraucht werden. — Diese Angaben erscheinen sehr zweifelhaft; die Angabe, dass für Pferdekraft und Stunde 0,67 k Zink gewonnen werden, kann nur für lösliche Anoden gelten. Bei Verwendung unlöslicher Anoden erfordert die Abscheidung von 65 k Zink aus der Sulfatlösung 1700 hw, somit für 1 k Metall 26 hw, oder, da 1 Pf. stündlich $(75 \times 60 \times 60) : 428 = 631$ w gleichkommt, mindestens 4 Pf., oder etwa 7 Pf., entsprechend etwa 10 k Kohlen, wenn 50 bis 60 Proc. der Maschinenkraft nutzbar gemacht werden. Zu berücksichtigen ist noch bei der Ausbeuteberechnung, dass bei geringen Stromdichten auch Wasserstoff entwickelt wird. Bei einer Zinkvitriollösung von 1,38 Eigengew. hört diese z. B. auf, wenn auf 1 qm Polfläche in der Sekunde etwa 0,5 g Zink niedergeschlagen werden (entsp. 16 Amp.).

Nach Siemens & Halske (J. 1888) bildet sich in den elektrolytischen Zersetzungszellen Zink und schwefelsaures Eisenoxyd gemäss der Gleichung:

$$ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3.$$

Das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, aus schwach gerösteten Schwefelzinkerzen Zink aufzulösen, indem Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul entstehen, gemäss der Gleichung:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

Heinzerling (J. 1892) will Zinkoxyd haltige Abfälle mit Chlormagnesium auslaugen und das Zink elektrolytisch fällen.

Nahnsen (J. 1892) will Zink aus oxalsaurer Lösung oder als Doppelsulfat warm elektrolytisch fällen (J. 1893); das Zinksulfat soll durch Rösten von Blende gewonnen werden (J. 1891, 275; 1894, 361). Eine Anlage in Schlesien hat sich nicht bewährt (J. 1895, 319).

Lindemann (J. 1895) will die Zinksulfatlösung mit Schwefelzink versetzen und dann elektrolytisch fällen.

Nach Siemens & Halske (J. 1896) wird Zinkoxyd durch neutrales schwefelsaures Aluminium oder durch eine die wirksame $Al_2(SO_4)_3$-Gruppe enthaltende künstliche oder natürlich vorkommende Verbindung (z. B. Alaune) in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch den elektrischen Strom ausgeschieden. Durch die Anwendung von neutralem schwefelsauren Aluminium als Laugungsmittel entsteht bei der Lösung der oxydhaltigen Zinkerze ein wasserlösliches Gemenge von Zinksulfat mit basischem Aluminiumsulfat, welches bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden in der Weise zersetzt wird, dass sich an der Kathode Zink ausscheidet und an der Anode unter Sauerstoffentwickelung das basische Aluminiumsulfat wieder zu neutralem Aluminiumsulfat regenerirt wird, welches in ungestörtem Kreislauf wieder zu neuer Auslaugung von Zinkoxyd benutzt werden kann. Nach einem ferneren Vorschlage derselben Firma (J. 1897) werden die Zinkerze mit Chlor ausgelaugt.

Höpfner (J. 1896 und 1897) will Chlorzinklösungen elektrolytisch zersetzen. Die Kathode besteht aus einer Scheibe, welche auf einer nicht zu langsam rotirenden Welle befestigt ist. Die Welle befindet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, so dass stets mehr als die Hälfte (im Allgemeinen $^1/_2$ bis $^2/_3$) der Scheibenfläche sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet und bei jedem Umgang sämmtliche Punkte der Scheibe mit Luft in Berührung kommen. Man soll in neutralem oder schwachsaurem Zustande an den Kathoden eines Bades mit lothrechten Zellen und unlöslichen Anoden bei Anwendung hoher Stromdichte elektrolysiren, wobei die Anoden von einer Chloridlösung, wie Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, umgeben und von den Kathoden durch Membranen getrennt sind. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird abgeführt und kann verwerthet werden. Sobald die Ablagerung des Zinks an den Kathoden genügend stark geworden ist, kann man die Kathoden, welche aus Zink bestehen können, auswechseln. — Nach ferneren Angaben (J. 1898, 271) soll das erzeugte Chlor wieder zur Lösung von Zink verwendet werden. 1 Pf. soll so täglich bis 16 k Zink liefern.

Nach dem Berichte des engl. Fabrikinspectors ist eine Fabrik nach Höpfner im erfolgreichen Betrieb, welche für 1 elektr. Pf.-Stunde 1 Pfund Zink liefert (J. 1898, 353).

Kiliani (J. 1884) will Galmei, Zinkasche u. dgl. mit Ammoniumcarbonat haltiger Ammoniaklösung behandeln. Die Lösung wird in Zersetzungskästen geleitet, das Zink setzt sich auf der Kathode ab, an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Die Kathoden bestehen aus Zink oder Messing, die Anoden aus Eisenblech. Die abfliessende Lauge wird in die geschlossenen Lösekästen zurückgeführt. Später will derselbe (J. 1885) auch Lösungen von Zinkoxyd in Aetznatron anwenden.

Hermann (J. 1884) will alkalische Zinkdoppelsalze verwenden.

Nach Höpfner (J. 1892) wird Zink in alkalischer Lösung elektrolytisch gefällt. Der elektrochemische Vorgang soll sein bei Entwickelung von freiem Chlor:

$$ZnO + Na_2Oaq \parallel 3\,NaCl = Zn + Na_4O_2aq \parallel NaCl + Cl_2$$

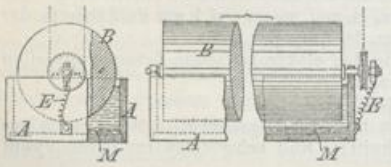
oder, bei Entwicklung von unterchlorigsaurem Kalk:

$$ZnO + Na_2Oaq \parallel 3\,NaCl + CaO = Zn + Na_4O_2aq \parallel NaCl + CaOCl_2.$$

Rawson (J. 1897) will alkalische Lösungen verwenden, Burghardt (J. 1897) ammoniakalische, Frank (J. 1898) will gleichzeitig Alkalilauge gewinnen.

Damit der Zinkniederschlag aus alkalischen Lösungen dicht und rein wird, empfiehlt Mond (J. 1896) das Metall, auf welchem der Niederschlag des Zinks erfolgen soll, während des Processes in Bewegung zu erhalten. Eine vortheilhafte Einrichtung zu diesem Zwecke soll darin bestehen, dass das Metall, auf welchem der Niederschlag sich bildet, in Gestalt eines Cylinders o. dgl. in dem die Zinklösung enthaltenden Gefässe rotirt. Behälter *A* (Fig. 295) ist gegen die Einwirkung des Inhaltes geschützt. Ein rotirender Cylinder *B* aus Eisen, Kupfer o. dgl. taucht zum Theil in die Flüssigkeit ein, welche aus einer alkalischen Lösung von Zinkoxyd besteht. *M* ist eine Schicht von Natrium- oder Kaliumquecksilberamalgam und *E* ist die leitende Verbindung zwischen dem Cylinder *B* und dem Quecksilberamalgam *M*. Das oxydirte Natrium vermischt sich mit der in dem Gefäss enthaltenen Aetznatronlösung und diese Lösung kann nach Entfernung des Zinks zur Lösung von Zinkoxyd dienen, welche Lauge dann wie oben angewendet wird.

Fig. 295.



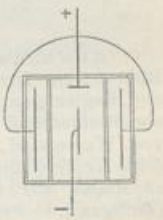
Dieffenbach (J. 1898, 272) verwendet eine sog. Mittelzelle, indem er den Elektrolyseur durch zwei Diaphragmen in 3 Theile theilt, von welchen nur die beiden äusseren Elektroden enthalten. Der Anodenraum und die Mittelzelle werden mit Alkalisulfatlösung, der Kathodenraum mit einer alkalischen Zinklösung gefüllt. Das bei der Elektrolyse in der Mittelzelle sich anreichernde Aetznatron soll als Nebenproduct gewonnen werden. Der Alkaligehalt der Kathodenzelle bleibt constant und soll das ausfallende Zink durch Behandeln mit oxydischem Zinkmaterial erneuert werden. Die nach diesem Verfahren arbeitende Duisburger Fabrik (vgl. J. 1895, 308) soll den Betrieb kürzlich wieder eingestellt haben.

Bei der Elektrolyse des Zinkes aus schwefelsauren Zinklösungen zeigt sich Bildung des sog. Zinkschwammes, eines grauen, feinen Pulvers, welches im Wesentlichen aus Zink besteht, sich aber nur schwer schmelzen lässt, und theils wegen der losen Beschaffenheit, theils wegen der erschwerten Schmelzbarkeit die Anwendung der Elektrolyse praktisch unmöglich macht. Siemens & Halske (J. 1893) wollen den als muthmaassliche Ursache der Schwammbildung möglichen Zinkwasserstoff (ZnH_2) und den ausserdem entstehenden Wasserstoff durch Zusätze von freien Halogenen oder von Halogenverbindungen, welche unter Bildung der betreffenden Halogenwasserstoffe den Wasserstoff binden, beseitigen. — Dagegen fanden Mylius und Fromm (J. 1895), dass Zinkschwamm Zink ist, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde.

Coehn (J. 1894) will die Bildung von Zinkschwamm durch häufige Stromunterbrechungen verhüten.

Zur Gewinnung von dichtem Zink aus Sulfatlösungen muss man nach Mylius (J. 1895) folgende Bedingungen inne halten. 1. Concentrirte Lösung an der Kathode (gute Durchmischung der Flüssigkeit). 2. Geringer Säuregehalt der Lösung. 3. Stromdichte von wenigstens 1 Amp. auf 1 qdm. 4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode. — Die erste Bedingung sucht man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen. Der Gehalt an freier Säure, welchen die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0,01 Proc. Schwefelsäure genügt. Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwickelung von Wasserstoff immer auf's Neue kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure immer wieder neutralisirt, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säuremengen sorgen, was den Process sehr unbequem macht. — Die unter 4 genannte Bedingung lässt sich am schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder von Wasserstoffblasen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Zinksulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nöthigen Salz und der nöthigen Säure zu versehen. — Letztere erhält man, wenn sich auch in der Kathodenabtheilung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Fig. 296. Als Rührwerk wurde eine kleine, durch eine Wasserstrahlpumpe getriebene Vorrichtung verwendet, welche auf dem intermittirenden Aufsaugen und Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung erlaubte auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu bespülen. Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink sollte hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten völlig entsprechen. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium unmerklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

Fig. 296.



Nach Förster (J. 1898) gelingt es, beliebige Mengen Zink in guter Form auszuscheiden, wenn man die Chlorzinklösung dauernd schwach sauer, am besten $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ normal hält, obgleich auch vorübergehendes Sinken des Säuregehalts auf $^1/_{200}$ bis $^1/_{300}$ nichts schadet. Bei stärkerem Säuregehalt treten Wasserstoffbläschen an der Kathode auf, welche dem Niederschlag ein narbiges Aussehen geben. Dies lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mittels des erwähnten Nebenstroms dauernd in der Lösung einen geringen Chlorgehalt, höchstens 0,2 g Cl im Liter, unterhält. — So konnten mit Anoden aus gewöhnlichem Handelszink, die mit Filtrirleinwand locker umhüllt waren, einer Stromdichte von 1,8 Amp./qd und einer Spannung von 0,9 Volt 0,5 k Zink in einer Operation gut niedergeschlagen werden, nur an den Rändern traten ästelige Auswucherungen auf, die jedoch leicht mechanisch entfernt werden konnten. Das erhaltene Zink war arsenfrei. Einblasen von Luft an Stelle des Chlorgehalts bewirkte schnelleren Säureverbrauch und erforderte deshalb sorgfältigere Ueberwachung des Säuregehalts.

Zuverlässige Angaben über die Rentabilität der elektrischen Zinkgewinnung liegen noch nicht vor.

Eigenschaften. Zink ist grauweiss, metallglänzend, von meist blätterig krystallinischem, bisweilen sehr kleinblätterigem Gefüge. Das nahe der Schmelzhitze ausgegossene

Zink hat nach dem schnellen Erkalten ein spec. Gewicht von 7,18, langsam erkaltet von 7,15, das in der Glühhitze ausgegossene schnell erkaltet 7,11, langsam erkaltet 7,12. Durch Hämmern und Walzen wird das spec. Gewicht bis auf 7,2, sogar bis auf 7,3 erhöht. Reines Zink ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas dehnbar und kann zu dünnen Blechen ausgetrieben werden. Diese Dehnbarkeit verschwindet aber schon durch geringe Verunreinigung mit anderen Metallen, so dass das gewöhnliche Zink bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Hammer zerspringt. Die Dehnbarkeit des Zinkes ist zwischen 100 und 150° am grössten und selbst das mit anderen Metallen verunreinigte Zink lässt sich bei dieser Temperatur ausdehnen; es wird daher durch heisse Walzen zu Blech verarbeitet. Ueber 150° verringert sich die Geschmeidigkeit des Zinkes, bei 200° ist das Metall so spröde, dass es zu Pulver gestossen werden kann. Es schmilzt bei 420° und destillirt bei 950°. Bei 500° etwa entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit grünlicher, hellleuchtender Flamme zu Zinkoxyd (Zinkweiss). In der Wärme dehnt sich das Zink sehr stark aus, weshalb sich das geschmolzene Zink beim Erstarren sehr stark zusammenzieht. Durch überhitzte Wasserdämpfe oxydirt sich Zink: $HO_2 + Zn = ZnO + H_2$, von welcher Eigenschaft man beim Entzinken des Bleies Gebrauch macht. An feuchter Luft überzieht sich das Zink mit einer Haut von Oxyd. Ein Bleigehalt von 0,5 Proc. macht das Zink geschmeidiger; man gibt deshalb dem zur Blechfabrikation dienenden Zink zuweilen einen geringen Bleizusatz. Für Zink, welches zu Messing benutzt werden soll, ist ein Bleigehalt schon von 0,25 Proc. sehr schädlich, indem dadurch die Festigkeit des Messings bedeutend abnimmt. Durch einen grösseren Eisengehalt wird Zink spröde und brüchig.

Zink vom Schlesischen Verein Georgshütte (I), desgleichen Marke CH (II), Zink von G. v. Giesche's Erben (III) bez. der Hüttenverwaltung Sagor (IV) enthielt (1885) auf 100 Theile:

	I	II	III	IV
Blei	1,4483	1,7772	1,1921	0,633
Eisen	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Cadmium	0,0245	—	—	0,054
Kupfer	0,0002	—	0,0002	Spur
Silber	0,0017	Spur	0,0007	Spur
Arsen	Spur	—	—	—
Antimon	—	Spur	Spur	—
Wismuth	—	—	Spur	—
Schwefel	Spur	0,0020	Spur	Spur

Anwendung. Zink dient als Blech zum Dachdecken, zu Gefässen, zu Rinnen und Röhren, zur Druckerei, zu Platten und Cylindern für galvanische Apparate, zur Herstellung von Legirungen (Messing, Bronze, Goldschaum, Brocate, leonische Waaren, Bronzefarben), als Bestandtheil galvanischer Batterien, zum Entsilbern des Werkbleies, zur Darstellung von Wasserstoff, zur Verzinkung[1]), Bereitung von Zinkvitriol, Zinkweiss u. s. w. Zink fällt Kupfer, Silber, Blei u. s. w. aus ihren Lösungen. Mit Eisen in Berührung schützt es dieses vor Oxydation. Eine Hauptanwendung des Zinkes ist die zu Gusswaaren (Zinkguss).

Statistik. Deutschlands Production, Einfuhr und Ausfuhr an Rohzink betrug (Tonnen):

---

1) Zur galvanischen Verzinkung des Eisens kann man eine neutrale Lösung von Zinksulfat (1,2 spec. Gewicht) anwenden bei einer Stromdichte von 200 bis 700 Amp. auf 1 qm. Das mit einer Zinkhaut überzogene Eisen führt den Namen galvanisirtes Eisen; dasjenige, welches im Handel diesen Namen führt, ist jedoch nicht auf galvanischem Wege mit Zink überzogen, sondern auf gewöhnlichem Wege verzinktes Eisen.

Um eine gleichzeitige Fällung von Kupfer und Zink, bez. eine Bildung von Messing oder Tombak zu erreichen, muss man dafür sorgen, dass das Zink in der Lösung stark vorherrscht. Am besten eignet sich hierzu eine warm bereitete Auflösung von 2 g schwefelsaurem Kupfer und 14 g schwefelsaurem Zink in 464 cc Wasser mit 20 g Cyankalium. Mit einer Messingplatte als Anode erhält man damit die schönsten Messing- und Tombaküberzüge auf Kupfer, Eisen, Stahl und dergleichen Metallen.

Zeitraum	Production	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch
1860	48 946	—	—	—
1881	105 478	4 238	59 963	49 753
1890	139 266	8 625	57 499	90 392
1891	139 353	7 969	57 853	89 469
1892	139 938	13 021	53 287	99 672
1893	142 956	13 211	62 592	93 575
1894	143 577	17 988	61 799	99 766
1895	150 286	17 542	56 933	110 895
1896	153 100	16 342	58 082	111 360
1897	150 739 [1])	19 733	51 362	119 110

Die Gesammt-Zinkproduction der Welt beträgt zur Zeit etwa 450 000 t, davon liefert Deutschland also 150 000 t (Schlesien 95 000), Belgien und Holland 130 000 t, Frankreich und Spanien 33 000 t, England 24 000 t, Oesterreich 8000 t, Nordamerika 89 000 t. 1880 betrug die Gesammtproduction erst 237 000 t, hat sich also in 20 Jahren verdoppelt. 1860 wurden kaum 100 000 t erzeugt [2]).

Cadmium.

Das Cadmium ist ein sehr häufiger Begleiter des Zinkes in den Zinkerzen, besonders in dem schlesischen Galmei und in der Zinkblende. Es wurde 1817 fast gleichzeitig von Stromeyer in Hannover und Hermann in Schönebeck entdeckt.

Cadmium wird fast nur in Oberschlesien aus dem bei der Zinkdestillation (S. 330) zuerst übergehenden braunen Zinkstaub gewonnen. Die Reduction desselben geschieht mittels Holzkohle in kleineren Retorten, welche mit kegelförmigem Vorstoss von Eisenblech versehen sind. Das in dem Vorstosse befindliche Metall wird in Gestalt von Stangen von Fingerdicke in den Handel gebracht. Auf nassem Wege lässt sich aus cadmiumhaltigem Zink das Cadmium dadurch gewinnen, dass man ersteres mit verdünnter Salzsäure behandelt. Zink löst sich in der Säure, während das Cadmium, so lange Zink im Ueberschusse da ist, zurückbleibt. Man sucht den Rückstand, welcher bei bleihaltigen Producten auch alles Blei enthält, an Cadmium möglichst anzureichern und destillirt letzteres endlich ab [3]).

Schlesien lieferte im J. 1897 155 hk Cadmium gegen 42 hk im J. 1890.

Cadmium ist zinnweiss, glänzend, dehnbar und hämmerbar und verliert an der Luft seinen Glanz. Es schmilzt bei 320° und siedet bei 770°.

Eine Legirung von 10 Th. Cadmium, 13,5 Th. Zinn, 49,8 Th. Wismuth und 26,7 Th. Blei schmilzt bei 75°. Wood's Legirung aus 50 Proc. Wismuth, 25 Proc. Blei, 13 Proc. Zinn und 12 Proc. Cadmium schmilzt bei 61°. Für Clichés eignet sich eine Legirung von 50 Th. Blei, 36 Th. Zinn und 22,5 Th. Cadmium. Von den Cadmiumpräparaten findet nur das Schwefelcadmium, CdS, als gelbe Malerfarbe (Jaune brillant), ferner um Toiletteseifen ein lebhaftes, schönes Gelb zu ertheilen, und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von blauem Feuer Anwendung. Man erhält sie am schönsten durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Cadmium mit Schwefelnatrium, Auswaschen, Pressen und Trocknen des Niederschlages.

Natrium, Kalium und Lithium.

Die Herstellung der Alkalimetalle unterscheidet sich von der des Zinkes nur durch die erforderliche sorgfältigere Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs von dem überdestillirten Metalle.

1) Im Werthe von 50 Millionen Mark.

2) Der Kupferverbrauch Deutschlands betrug 1881 etwa 19 600 t, 1890 schon 47 400 t und 1897 sogar 89 800 t.

3) Vgl. E. Jensch: Das Cadmium (Stuttgart 1898).

Zur Herstellung von Natrium wird kohlensaures Natrium mit Kohle geglüht:

$$Na_2CO_3 + C_2 = Na_2 + 3CO$$
$$-2730 \qquad + 870 = -1860 \text{ hw.}$$

Die Abscheidung von 1 k Natrium erfordert somit 40 hw, also erheblich mehr wie die entsprechende Reduction von Zinkoxyd. Aehnlich stellt sich Kalium:

$$K_2CO_3 + C_2 = K_2 + 3CO$$
$$-2810 \qquad + 870 = -1940 \text{ hw.}$$

Für 1 k Kalium ergibt sich — in Folge des höheren Atomgewichtes — nur 25 hw.

Bei der Herstellung des Natriums werden 30 k trockenes kohlensaures Natrium, 13 k Holzkohle und 5 k Kreide innig gemischt und in etwa 1,2 m lange und 0,15 m weite eiserne Röhren gebracht. Der vordere Deckel trägt das eiserne, zur flachen eisernen Vorlage führende Abzugsrohr. Zum Schutze gegen die zerstörende Wirkung des Feuers wird das Rohr meist in eine Thonröhre geschlossen. Wird nun auf starke Weissglut erhitzt, so entweicht erst Kohlenoxyd, dann auch Natrium, welches sich in der Vorlage verflüssigt und in das eiserne mit Erdöl gefüllte Gefäss tropft. Bei diesem Verfahren wird nur etwa 40 Proc. der theoretischen Ausbeute erzielt, da ein Theil des Natriums verbrennt, ein grosser Theil aber sich der unvollständigen Mischung wegen der Reduction entzieht. (Vgl. J. 1887, 461.) Das Verfahren wird wenig oder gar nicht mehr ausgeführt.

In entsprechender Weise wurde Kalium hergestellt; dabei bildete sich zuweilen die explosive Verbindung $K_6C_6O_6$.

Kendall (J. 1896, 236 u. 499) empfiehlt eine Doppelretorte, Thomson (J. 1888) einen Flammofen (vgl. J. 1889, 286). Praktisch sind diese Vorschläge nicht geworden.

Winkler (J. 1890) schlug vor, zur Herstellung von Kalium Potasche mit Magnesium zu erhitzen.

Castner (J. 1888) reducirte Natriumhydrat mit sog. Eisencarbid, FeC_2, welches durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Theer hergestellt wird. Beim Erhitzen von 10 k Aetznatron und 2 k Carbid soll die Zersetzung in folgender Weise geschehen:

$$4NaOH + FeC_2 = Na_2CO_3 + Fe + 2H_2 + CO + Na_2.$$

Daraus würden sich folgende Wärmeverhältnisse ergeben:

Für das Natriumhydrat	$4 \times 1020 =$	-4080 hw
„ „ Natriumcarbonat . . .		$+2730$ „
„ „ Kohlenoxyd		$+290$ „
		-1060 hw.

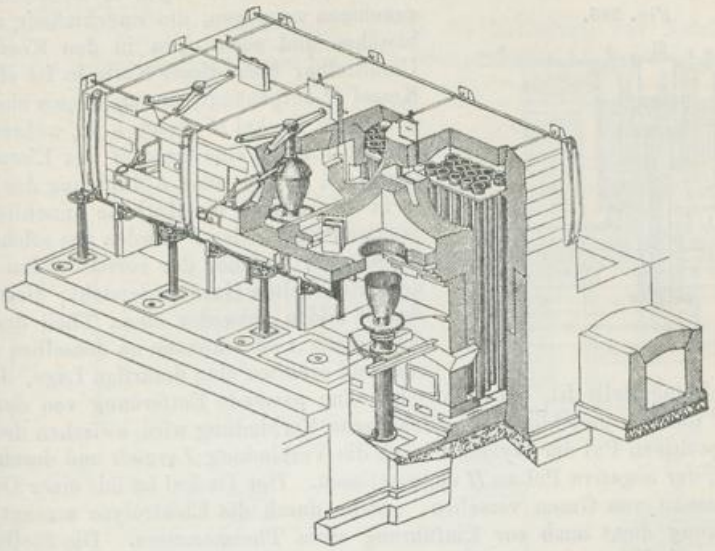
Das war also erheblich günstiger als das alte Verfahren; dabei ist zu berücksichtigen, dass die bei Zerlegung von FeC_2 auftretende Wärme noch hinzukommt, welche noch nicht bekannt ist[1]).

Das Verfahren wurde auf der Castner'schen Fabrik in Oldbury in folgender Weise ausgeführt. Da die Reduction des Natriums schon bei 800° stattfindet, während das alte Deville'sche Verfahren 1500° erfordert, so war die Verwendung verhältnissmässig grosser Stahlgefässe möglich, welche gegen die früher nothwendigen kleinen gusseisernen Retorten weniger Kosten, Abnutzung und mehr Ausbeute lieferten. Das Eisencarbid wurde als koksartige Masse aus einem Gemisch von schmelzendem Pech und Eisenspänen erhalten und nach dem Pulvern mit Natriumhydrat $1^1/_2$ Stunden lang auf 800° erhitzt. Zur Reduction dienten 20 Tiegel (Fig. 297), welche durch

1) Nach Troost und Hautefeuille (1876) gab reines Eisen beim Lösen in Quecksilberchlorid 827 w, Eisen mit 4 Proc. Kohlenstoff 896 w; man wird diese Zahl aber wohl nicht auf FeC_2 übertragen dürfen.

eine Wilson'sche Generatorgasfeuerung erhitzt werden. Zum Füllen und Entleeren wurden die Tiegel gesenkt, wie die Figur andeutet. Das Natrium sammelte sich in

Fig. 297.



mit den Deckeln verbundenen eisernen Vorlagen. 6 Th. Natriumhydrat gaben 1 Th. Natrium und 5 Th. Carbonat. Die Reduction sollte folgender Gleichung entsprechen:

$$6NaOH + FeC_2 = Na_2 + 2Na_2CO_3 + 3H_2 + Fe.$$

Bei der Darstellung von Kalium wurde etwas weniger Carbid genommen zur Vermeidung von Kohlenoxydbildung.

Die Ausbeute betrug (nach Mactear) von 5,6 k Natron 0,933 k Natrium, berechnet: 0,963 k, Natriumcarbonatausbeute: 4,851 k, berechnet: 4,944 k.

Im Durchschnitt nahm eine Destillation ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch, und so kann man im Laufe dieser Zeit, da der Ofen für drei Tiegel eingerichtet war, $3 \times 5{,}6$ k, also 16,8 k Natriumhydrat verarbeiten und 2,79 k Natrium und 14,5 k Natriumcarbonat gewinnen. Der Ofen lieferte in einem Tage aus 268,7 k Natriumhydrat 44,7 k Natrium und 232,8 k wasserfreie Soda.

Dieses Verfahren ist jetzt durch das elektrische ersetzt.

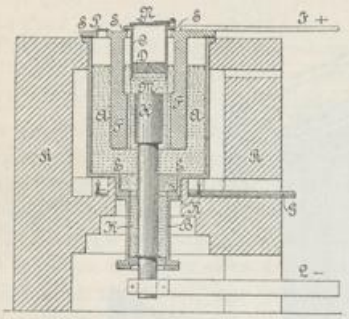
C. Netto (J. 1888 u. 1889) reducirte Aetznatron mit Kohle; auch dieses Verfahren ist wieder aufgegeben.

Elektrolytische Gewinnung von Natrium[1]). Bei der Elektrolyse von Chlornatrium wird nach Grabau (J. 1888 u. 1890) die Zerstörung der Polzellen dadurch verhindert, dass man von dem unteren Rand der glockenförmigen Polzelle aus eine Wand bis über den Stand der Schmelze führt, so dass eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der im Innern und ausserhalb der Polzelle befindlichen Masse nur durch die untere Oeffnung der Zelle, aber nicht durch die Wand derselben hindurch stattfinden kann (J. 1891, 229). Der Apparat arbeitete im kleinen Maassstabe recht nett, erwies sich aber für den Grossbetrieb völlig unbrauchbar.

1) J. 1883, 1305; 1884, 1316; 1889, 286; 1891, 228.

Natrium und Kalium erhält H. J. Castner (J. 1891) durch Elektrolyse von Aetzalkalien bei möglichst niedriger Temperatur. Der eiserne Kessel *A* (Fig. 298) ist so in das Mauerwerk *R* eingebaut, dass die durch die Gasbrenner *G* erzeugte Wärme gut vertheilt werden kann. Der Kessel *A* ist mit einem oder mehreren Ansätzen *B* versehen, welche die negativen Elektroden *H* aufzunehmen vermögen, die zweckmässig aus Metall bestehen und nach oben in den Kessel treten. Unmittelbar über dieser Kathode ist ein eiserner Kessel *C* aufgehängt, der an seinem oberen Ende mit einem Deckel *N* versehen ist, während an den unteren Kanten eine Gaze *M* aus Eisendraht befestigt ist, welche nach Anbringung des Behälters *C* in seiner Lage die Kathode umschliesst. Die positiven Elektroden *F* werden aus solchem Metall hergestellt, welches der corrodirenden Wirkung der entwickelten Gase widersteht; diese Elektroden *F* bilden entweder einen Theil des Deckels des Kessels *A* oder können an denselben angebolzt sein und erhalten eine derartige Lage, dass, wenn der Deckel eingestellt ist, die Elektroden eine passende Entfernung von der Gaze *M* haben und dieselbe umschliessen. Elektrische Verbindung wird zwischen dem Deckel und dem positiven Pol der Dynamo durch die Verbindung *J* erzielt und durch die Verbindung *L* der negative Pol an *H* angeschlossen. Der Deckel ist mit einer Oeffnung *P* für den Austritt von Gasen versehen, welche durch die Elektrolyse erzeugt werden; diese Oeffnung dient auch zur Einführung eines Thermometers. Die Stellen *S* sind durch Asbest isolirt.

Fig. 298.



Wenn ein elektrischer Strom durch das geschmolzene Aetzalkali *E* geführt wird, so wird das in dem Aetzalkali enthaltene Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, wobei Sauerstoff oder ein Gemisch von Sauerstoff und Wasser an dem positiven Pol abgegeben wird, während das Alkalimetall und Wasserstoff oder das Alkalimetall allein an dem negativen Pol abgegeben werden. In dem Apparat steigt das Alkalimetall zusammen mit dem Wasserstoff von der negativen Elektrode hoch und gelangt in den Behälter *C*, wobei der Wasserstoff um die Kanten des Deckels *N* herum austritt, während die Menge des geschmolzenen Metalles dauernd zunimmt. Von Zeit zu Zeit wird dieses angesammelte Metall *D* mittels eines grossen, mit feinen Löchern versehenen Löffels entfernt. Die Löcher lassen das geschmolzene Aetzalkali austreten, während das Metall in dem Löffel verbleibt. Dem Bad wird von Zeit zu Zeit Aetzalkali zugesetzt, um das entfernte Metall zu ersetzen. — Die Kathode kann in dem Ansatz *B* mittels geschmolzenen Aetzalkalis *K* entsprechend befestigt werden, welches vor dem Anfangen des Precesses erhärten gelassen wird. Um eine entsprechende Ausbeute an Alkalimetall für den angewendeten Strom zu sichern, ist es nothwendig, dass die Temperatur des Elektrolytes nicht über 20° der entsprechenden Schmelzpunkte des angewendeten Aetzalkalis steigen gelassen wird, d. h. bei Behandlung von Aetznatron, welches einen Schmelzpunkt von etwa 310° hat, sollte für das Elektrolyt die Temperatur unter 330° erhalten werden. Dasselbe ist für das Aetzkali oder eine Mischung beider Hydrate zu beobachten, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Aetzkali oder Aetznatron allein hat. Das Verfahren hat sich bewährt.

Nach Rathenau (J. 1898) enthält das Gefäss *G* (Fig. 299) das zu zersetzende geschmolzene Alkali. In dieses taucht die positive Elektrode *P*, aus Kohle, Eisen o. dgl. ein, während in genügendem Abstande die Berührungselektroden *N* angeordnet sind. Das Metall entsteht an der Oberfläche und kommt mit dem an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoff oder Halogen nicht in Berührung. Es empfiehlt sich, die Berührungsflächen nicht stärker zu belasten als etwa mit 10 Amp. auf 1 qc. Man kann den Berührungselektroden mannigfache Gestalt geben, z. B. die in Fig. 300 dargestellte, welche sich für die Gewinnung von Natrium gut eignen soll. Dieselbe

besteht aus einem Schuh S, der aus Schmiedeisen gefertigt und nach unten schwach convex gearbeitet ist. Derselbe ist an einem federnd elastischen Kupferband B befestigt, welches gestattet, die Elektrode seitlich abzubiegen und so von der Oberfläche des Flusses abzuheben. Nach oben ist das Band mit einer Klemmvorrichtung K versehen, durch welche es verschiebbar an die gemeinschaftliche Sammelschiene angeschlossen werden kann.

Hurter und Muspratt (J. 1895) wollen zur Zerlegung von Natriumhydrat ein gusseisernes Schmelzgefäss verwenden, mit flüssigem Blei als Kathode im unteren

Fig. 299.

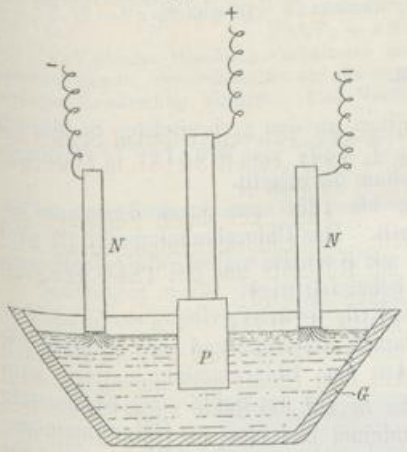
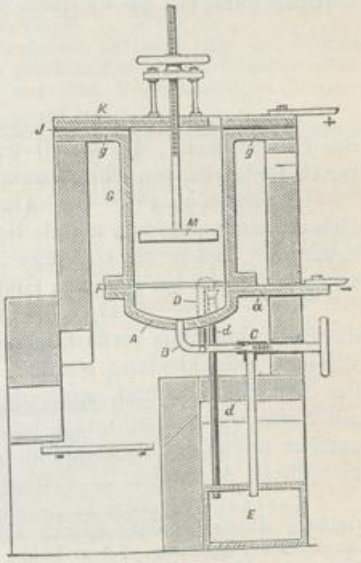


Fig. 300.

Fig. 301.



Theile A (Fig. 301). Getrennt durch eine Isolation F (Asbest, Kalk u. dgl.) ist der Bleibehälter mit dem cylindrischen Theile G verbunden. Auch der Deckel K, durch den die Anode M eingeführt wird, ist isolirt J auf den Flansch g aufgelegt. Für den Ablauf der Legirung und die Regelung der Bleischicht sind die Rohre B, D und d vorgesehen. B kann bei C durch ein Ventil geschlossen werden. Zur Aufnahme der fertigen Legirung und des Ueberlaufes dient der Behälter E. Die Anode ist durch den Deckel, die Kathode durch den Ansatz a mit der Leitung verbunden.

Vautier (J. 1895) verwendet ebenfalls geschmolzenes Blei oder Zinn als Kathode (vgl. Aetznatron).

Darling (J. 1895) will Natriumnitrat zerlegen. Wie weit sich diese Vorschläge für den Fabrikbetrieb eignen, steht dahin.

Natrium ist ein wichtiges Reductionsmittel, besonders für verschiedene organische Verbindungen.

Der Siedepunkt von Kalium ist nach Perman 667°, der des Natriums 742° (J. 1889, 296).

Herstellung von Lithium. Nach Guntz (J. 1898) schmilzt ein Gemenge gleicher Molecüle KCl und LiCl bei 380°, das Gemisch 2 KCl + LiCl schmilzt bei gegen 350° und das Gemisch gleicher Gewichtsmengen beider Chloride schmilzt bei 450°. Letzteres Gemisch eignet sich am besten für die Elektrolyse, weil durch die Zersetzung des Chlorlithiums der Schmelzpunkt beständig sinkt, während er bei der Elektrolyse des Gemisches äquivalenter Salzmengen steigt. Für einen Laboratoriumsversuch erwärmt man 200 bis 300 g in einem Porzellantiegel durch einen Bunsenbrenner. Als Anode benutzt man einen Kohlenstab von 8 mm Durchmesser, als Kathode einen Eisendraht von 4 mm Durchmesser, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durch-

messer befindet. Die Abscheidung des Metalles erfolgt bei Anwendung eines Stromes von 20 Volt und 10 Ampère sehr rasch. Für Darstellung grösserer Mengen Lithium verwendet man ein Porzellangefäss von 10 cm Höhe, in dem man 2 k des Chloridgemisches schmilzt. Als Kathode dient ein Eisenstab von 15 mm Dicke, welcher sich in einem Porzellanrohr von 15 cm Durchmesser befindet. Als Anode muss man die durch elektrische Erhitzung in Graphit verwandelte Kohle benutzen, da nur sie längere Zeit der Einwirkung des Chlors widersteht. Man wendet drei Stäbe als Anode an. Unter diesen Bedingungen kann man mit einem Strom von 10 bis 12 Volt und 60 bis 80 Ampère die Masse ohne äussere Wärme im Fluss erhalten und in 2 Stunden etwa 25 g Lithium gewinnen. Man unterbricht den Strom, verschliesst die untere Oeffnung des Porzellanrohrs mit einem Eisenlöffel und hebt das Rohr mit dem darin enthaltenen Lithium aus dem Bade. Nach einigen Augenblicken erstarrt das Chloridgemisch, und man erhält das Lithium, indem man es ausfliessen lässt, sofort in reinem Zustande. Für die technische Darstellung des Lithiums würde sich das Verfahren von Castner für Natrium (S. 340) eignen.

Aluminium.

Aluminium gehört als Thonerde und als Silicat zu den verbreitetsten Stoffen auf der Erdoberfläche; das Metall wurde zuerst im J. 1827 von Wöhler in Göttingen durch Reduction von Chloraluminium mittels Kalium dargestellt.

Gewinnung[1]). Das Aluminium wurde bis 1880 nur durch Zersetzen von Chloraluminiumnatrium mittels Natrium dargestellt. Das Chloraluminiumnatrium wird hergestellt, indem ein Gemenge von Thonerde, mit Kochsalz und mit Theer gemengt, in einer Retorte bei gelindem Glühen mit Chlor behandelt wird:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = Al_2Cl_6 + 3CO;$$

das Chloraluminium verflüchtigt sich als Chloraluminiumnatrium und wird in einer mit Fayence ausgekleideten Kammer verdichtet. Aus dem Chloraluminiumnatrium wird das Aluminium dadurch ausgeschieden, dass man es auf der Sohle eines Flammofens mit Natrium zusammenbringt, wobei freies Aluminium und eine aus Chloraluminiumnatrium und überschüssigem Chlornatrium bestehende Salzmasse sich bildet, welche das metallische Aluminium umschliesst.

Castner[2]) reducirte Aluminiumnatriumchlorid mit Natrium (s. S. 339). In der Fabrik in Oldbury dienten zur Herstellung des Aluminiumnatriumchlorids 12 mit Regenerativfeuerungen versehene, 6,5 m hohe, 10 m lange und 5 m breite Oefen. Jeder Ofen enthielt 5 Retorten; die 60 Retorten lieferten täglich 2700 k Doppelchlorid. Der Herd der Oefen, welche zur Reduction des Doppelchlorids durch Natrium diente, hatte eine längliche Form. Man erhitzte mit Gas auf 1000° und führte durch einen Trichter 12,5 k Natrium, 40 k Doppelchlorid und 15 k Kryolith als Flussmittel ein. Die Schlacke wurde in Zwischenräumen von $1^1/_4$ Stunden abgezogen und die gebildeten 4 k Aluminium durch eine Oeffnung im Boden entfernt.

Diese Fabrik war auf eine wöchentliche Production von 1,5 t Aluminium eingerichtet und stellte sich der Rohstoffverbrauch für 1000 k Aluminium wie folgt:

Natrium	2870 k
Doppelchlorid (Na_3AlCl_6)	10200 „
Kryolith	3700 „
Kohlen	8 t

Zur Herstellung von 2870 k Natrium waren erforderlich:

Aetznatron	20000 k
Carbid aus 5460 k Pech und 460 k Eisenspäne	3200 „
Gussstahl-Tiegel	2,5 t
Kohlen	75 t

Zur Herstellung von 10 200 k Doppelchlorid waren erforderlich:

1) Vgl. J. 1880, 1; 1883, 152 u. 1305; 1884, 157 u. 1319; 1885, 100; 1886, 160; 1887, 373.

2) J. 1887, 459; 1888, 313; 1890, 353; 1891, 215.

Salz (NaCl)	3700 k
Thonerdehydrat	5000 „
Chlor	7000 „
Kohlen	180 t

C. Netto[1]) zersetzte Kryolith mit Natrium. In der Fabrik der Alliance Aluminium Cp. in Wallsend bei Newcastle wurde der Kryolith mit geeignetem Flussmittel (meist Kochsalz) im Flammofen auf siliciumfreier Herdsohle geschmolzen, alsdann in ein eisernes converterähnliches Gefäss abgestochen. In das heissflüssige Bad wurde nun das metallische Natrium in grossen Blöcken von 5 bis 7 k eingetragen und untergetaucht. In wenig Minuten war die Reaction beendet; der Converter wurde in eine kegelförmige gusseiserne Schlackenform entleert, in deren Spitze sich das Metall nach dem Erkalten in einem Regulus vorfand. Das Verfahren ist bald wieder aufgegeben.

L. Grabau[2]) reducirte Fluoraluminium mit Natrium:

$$2\,Al_2F_6 + 6\,Na = 2\,Al + Al_2F_6\,6\,NaF.$$

Bei diesem Mischungsverhältniss muss das Fluoraluminium auf etwa 600° vorgewärmt werden, damit, wenn dasselbe auf geschmolzenes Natrium geschüttet wird, die Reaction ohne weitere Erwärmung eintritt. Das Verfahren ist nicht aus dem Versuchsstadium herausgetreten.

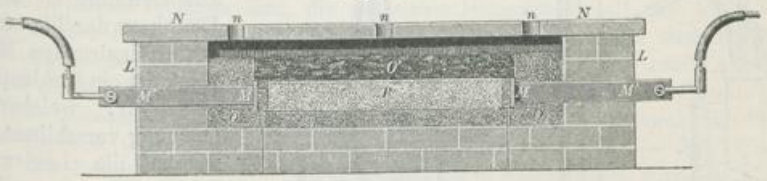
Reduction von Thonerde mit Kohle würde sehr viel chemische Arbeit erfordern:

$$Al_2O_3 + 3\,C = Al_2 + 3\,CO$$
$$-\,3920\text{ hw} \qquad +\,870\text{ hw} = -\,3050\text{ hw},$$

sie hat daher keine Aussicht auf praktischen Erfolg, wenn nicht Elektricität zu Hilfe genommen wird.

Nach Cowles[3]) wird ein Ofen L (Fig. 302) verwendet, dessen eiserner Deckel N Oeffnungen n für das entwickelte Kohlenoxyd hat. Auf dem Boden wird eine Schicht O aus gepulverter und mit Kalkmilch getränkter Kohle handhoch ausgebreitet,

Fig. 302.



darüber kommt das zu reducirende Gemisch P, gebrochener Corund gemischt mit Stücken von Holzkohle, auch Lichtkohle und die erforderliche Menge Kupfer in kleinen Stücken. Mit Hilfe einer Schablone, eines rechteckigen Blechrahmens wird es erreicht, dass nur in der Mitte die gröberen Stoffe liegen. Die Elektroden MM' dienen zur Erzeugung eines grossen Lichtbogens. Es sind Kohlenklötze, 7,5 cm ungefähr in quadratischem Querschnitt bei 75 cm Länge. Der Ofen selbst hat eine Länge von 1,5 m, die Höhe und Breite von 0,3 m. Nach dieser Beschickung mit Erz wird wieder Holzkohle aufgestreut, zunächst zwischen Herdwand und Blechrahmen, dann nach dessen Entfernung, über das Ganze als deckende Schicht O'. Nun wird der Ofen mit dem Deckel geschlossen und der Strom durchgeleitet. Die verwendete Maschine gibt mit 125 Pf. bei 907 Umdrehungen 1575 Ampère und 47 Volt. Damit kein Kurzschluss erfolgt, müssen Anfangs grosse Widerstände eingeschaltet werden. Nach etwa 1 Stunde ist die Reduction beendet. Die Aluminiumbronze am Boden des Ofens enthält 15 bis 35 Proc. Aluminium. Das Verfahren ist wieder aufgegeben.

---

1) J. 1888, 303 u. 317; 1889, 272.
2) J. 1888, 299 u. 312; 1889, 275 u. 299; 1893, 293.
3) J. 1886, 161; 1887, 379; 1888, 310; 1889, 300; 1891, 220; fernere Schmelzöfen: J. 1894, 353; 1895, 204.

Die Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse von Chloraluminiumnatrium[1]) kann nicht mehr in Frage kommen. Ferner schlug zur elektrolytischen Herstellung von Aluminium Grabau (J. 1892) Fluoraluminium vor, Bucherer (J. 1892), Peniakoff (J. 1892, 1895 u. 1897), die Aluminiumgesellschaft (J. 1893, 292), Gruy (J. 1894) und Jaennigen (J. 1895) Schwefelaluminium, Gooch (J. 1895) Chloraluminium und Kryolith.

Das Heroult'sche Verfahren wurde von 1888 bis 1893 in Froyes bei Grenoble in folgender Weise ausgeführt. Zwei 300pferd. Turbinen treiben 4 Dynamomaschinen von je 6000 Ampère und 15 Volt. Zur Darstellung von Aluminium wird ein mit Holzkohle ausgefütterter Tiegel benutzt, in dessen Boden eine Metallplatte als negative Elektrode angebracht ist. Die positive Elektrode besteht aus einem Kohlenblock (Fig. 303). Zur Einleitung der Elektrolyse wird etwas Kryolith in den Tiegel gebracht und wenn dieses geschmolzen und die Elektrolyse angefangen hat, Thonerde nach und nach zugefügt. Das sich auf dem Boden ansammelnde Metall wird alle 24 Stunden abgelassen. Dasselbe hält zwischen 97,5 bis 99 Proc. Aluminium. Für Pferdekraft und Stunde sollen 16 g Aluminium gewonnen werden. — Zur Herstellung von Ferroaluminium und Aluminiumbronze besteht die bewegliche Kohlenanode *C* (Fig. 304) aus einer Reihe von durch Kupferbänder zusammengebundenen Kohlenplatten, welche einen Kohlenblock von 1 m Länge und $^1/_4$ qm Querschnitt bilden. Der Boden des Schmelztiegels enthält Eisen oder Kupfer, welches nach und nach in eine Aluminiumlegirung umgewandelt wird. Die Oeffnung *O* dient zum Einführen der Thonerde und des zu legirenden Metalles. Bei *T* ist ein Kohlenpfropfen eingesetzt, welcher eine Oeffnung verschliesst, durch welche die Legirung am Schlusse der Operation abgelassen werden kann. Beim Arbeiten geht der Strom von der Elektrode *C* zu dem am Boden des Tiegels gelagerten Eisen oder Kupfer. Hierbei muss er eine Lage Thonerde durchströmen, welche in Folge ihres erheblichen Widerstandes flüssig wird. Das Aluminium vereinigt sich mit dem Kupfer und Eisen, welches die Kathode bildet, während der frei gewordene Sauerstoff sich bei *C* abscheidet und die Anode verbrennt. — Im Jahre 1893 wurde die Fabrik nach La Praz in Savoyen verlegt (J. 1897, 392).

Fig. 303.

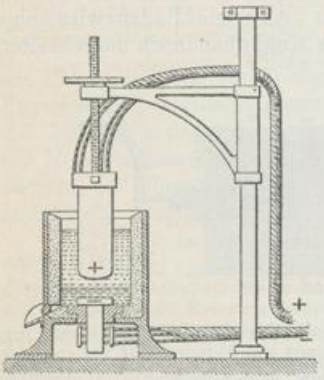
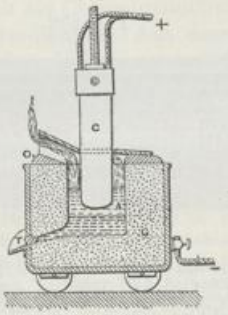


Fig. 304.



Die schweizerische metallurgische Gesellschaft in Neuhausen hat das Verfahren von Heroult in folgender Weise abgeändert[2]). Der Apparat hat als positiven Pol ein Bündel *B* (Fig. 305 und 306) aus Kohlenplatten *b*, während flüssiges Metall am Boden oder Grund eines Kohlentiegels *A* den negativen Pol bildet; der

1) J. 1881, 70; 1882, 120; 1884, 158; 1887, 376. Die Bremer sogen. „Aluminiumwerke" stellten eine Zeit lang Aluminium mit Hilfe von Magnesium her. Dass das Grätzel'sche Aluminiumpatent gar nicht ausführbar ist, hat Verf. schon früher gezeigt; die abweichenden Angaben in Stölzel's Metallurgie sind unrichtig. (Vgl. J. 1884, 1320; 1886, 163; 1887, 376; 1889, 284 Note.)

2) J. 1889, 280; 1890, 348 u. 355.

Grund des Tiegels A hat einen den ununterbrochenen Betrieb ermöglichenden Auslauf C. Ein auf dem Boden isolirt aufliegender, oben offener Kasten a aus Eisen wird mit einer starken Ausfütterung A von Kohlenplatten versehen, welche unter sich durch einen Kohlenkitt verbunden werden, z. B. Theer, Zuckersyrup oder Fruchtzucker. Der Kasten a soll auch gut leitend sein; will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit erzielen durch innigste Berührung der äusseren Bassinkohlenwände mit der Innenwand des Kastens, so wird der Kasten um den Kohlentiegel A herum gegossen, um durch das Erkalten die innigste Berührung mit der Kohle zu erzielen. Im Kasten a sind, dem negativen Leitungskabel zugewendet, eine Anzahl Stifte a^1 aus Kupfer, welche den elektrischen Strom nach innen zum Tiegel A führen. Der Boden hat an seiner tiefsten Stelle einen seitlichen Kanal C, welcher mit einem Kohlenstab c geschlossen werden kann. In A hinein taucht die positive Elektrode B, deren einzelne Kohlenplatten b auf einander gelegt sind; es ist nicht ausgeschlossen, die Anordnung so zu treffen, dass die Kohlenplatten b mit Zwischenräumen versehen sind, die mit einem leitenden Metall, wie z. B. Kupfer, oder mit weicher Kohle ausgefüllt sein können. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten b zusammengefasst durch das Rahmenstück g, dessen Oese e zum Einhängen in eine Kette dient, mittels welcher das Kohlenbündel B höher oder tiefer gestellt werden kann. Das umschliessende Rahmenstück h ist mit den nöthigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben u. dgl., zur Befestigung des + Kabels versehen. — Mit Ausnahme eines für die Bewegung des Kohlenbündels nöthigen Spielraumes wird die Oeffnung durch Graphitplatten k überdeckt, worin einige Füllöffnungen n angebracht sind. Entsprechend diesen Oeffnungen finden sich an den Seitenwänden nöthigenfalls auch die Aussparungen m. Diese Kanäle mn dienen auch für die Ableitung der sich entwickelnden Gase. Die beweglichen Platten o dienen zum Zudecken der Löcher n. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rande des Kastens a ist eine Ausfüllung k^1 von Holzkohlenpulver.

Fig. 305.

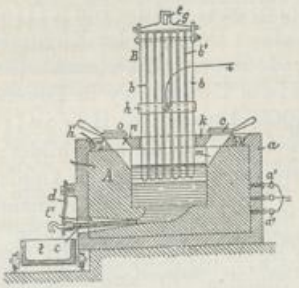
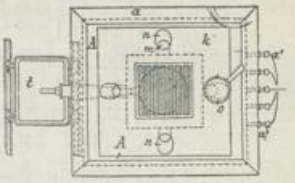


Fig. 306.



Man bringt zuerst Kupfer in zerkleinertem Zustand in den Behälter A; das Kohlenbündel B wird hierauf dem Kupfer entgegengebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt dasselbe zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer vorhanden ist, bringt man auch Thonerde ein und hebt das Bündel B noch etwas höher. Nun geht der Strom durch die Thonerde, welche schmilzt und sich zersetzt. Der Sauerstoff geht an die Kohle b, verbrennt dieselbe, so dass Kohlenoxyd entweicht; das Aluminium geht ans Kupfer, so dass Aluminiumbronze erzeugt wird. Man füllt nun nach dem Fortschreiten der elektrolytischen Metallgewinnung weiter nach, sowohl mit Kupfer als mit Thonerde. Zum Ablassen der angesammelten flüssigen Aluminiumbronze wird die mit Kohle ausgefütterte Form t unter das Stichloch gebracht, der Verschluss des Kohlenstabes c aufgehoben. Wenn diese Form gefüllt ist, wird der Kohlenstab c wieder zurückgelassen. Der elektrolytische Scheidungsprocess nimmt seinen Fortgang, indem das Kohlenbündel wieder tief gestellt wird und das Einfüllen von Kupfer und Thonerde weiter fortgeht. Die sich als vortheilhaft erweisende, zur Verwendung kommende Stromstärke beträgt 13000 Amp. bei einer Spannung von 12 bis 15 Volt.

In Neuhausen wurde dieses Verfahren in folgender Weise ausgeführt. Eine 300pferd. Turbine trieb zwei Dynamomaschinen von je 6000 Amp. und 16 Volt. Der Strom wurde durch dicke Kupferseile zu dem Tiegelschmelzofen geleitet. Die Arbeit begann mit dem Einsetzen von

Kupferbrocken, welche durch Einhängen des Kohlenbündels geschmolzen wurden; man brachte Thonerde in den Tiegel, welche sich zersetzte. Aluminium schmilzt in das Kupfer ein; nach Maassgabe der fortschreitenden Metallgewinnung wurde der Tiegel nach Bedarf mit Kupfer wie mit Thonerde beschickt.

Auch dieses Verfahren wurde wieder aufgegeben und der Betrieb auf Reinaluminium eingerichtet, dem Vernehmen nach unter Verwendung einer Metallelektrode im Tiegelboden (wie in Fig. 303 S. 344) und der von Kiliani (J. 1890, 346) angegebenen beweglichen Kohlenkathode. Der bei der Elektrolyse der geschmolzenen Thonerde an der Kohle frei werdende Sauerstoff verbrennt diese zu Kohlenoxyd.

Die British Aluminium Company in Foyers hat 5 Turbinen und Dynamos von je 700 elektr. Pf. bez. 8000 Amp. Der Heroult'sche Ofen ist ein mit Kohle ausgekleideter Eisenkasten, welcher die Kathode bildet; die Anode bildet ein Bündel Kohlenstäbe. Die Anodenstromdichte beträgt 5 Amp. auf 1 qc. Das Bad aus geschmolzenem Kryolith wird in dem Maasse, als Aluminium ausgeschieden wird, fortwährend mit Thonerde gespeist. — Die Temperatur beträgt 750 bis 850°, die Spannung 8 bis 5 Volt, die Stromdichte 8000 Amp. für 1 Zelle. Die Ausbeute ist 1 k Metall auf 25 elektr. Pf.-Stunden. (J. 1897, 389; 1898, 275.)

Die Pittsburg Reduction Comp. arbeitet nach dem Verfahren von Hall[1]), nach welchem Aluminiumdoppelfluoride, Al_2F_6, $6NaF + Al_2F_6 + CaF_2$, unter Zusatz von Thonerde elektrolytisch zerlegt werden. Im Schmelzraume stehen grosse rechteckige Schmelzkessel aus Kesselblech mit einem starken Futter aus hartgebackener Kohle, welches als Kathode dient. Eine schwere Kupferstange führt über den Kasten den positiven Strom zu, an welcher mittels Schraubenklammern aus Gusseisen verbunden je 2 Kupferstäbe herabhängen, an deren unterem Ende schwere Kohlencylinder als positive Elektroden in die Schmelze eintauchen. Das Ganze steht auf Ziegeln, um durch die umspülende Luft den Boden vor Ueberhitzung zu schützen. An der Wand angebrachte Kästen enthalten Voltameter, welche das Anwachsen des im Kessel absorbirten Potentials anzeigen, und damit dem Arbeiter zum Nachsetzen neuer Thonerde das Zeichen geben. Das Schmelzbad ist mit einer Decke von Kohlenstaub bedeckt. Der Kesselbauch enthält einen Sumpf zur Ansammlung des geschmolzenen Metalls, welches in Löffel abgestochen wird.

Die im Bade vereinigten Bestandtheile und deren zur Zerlegung erforderliche bezügliche Potentiale sind folgende:

Thonerde	2,8 Volts
Aluminiumfluorid	4,0 „
Natriumfluorid	4,7 „

Die Arbeit des Stromes ist bei nicht zu hoher Spannung lediglich auf die Zerlegung der Thonerde, so lange solche im Bade in hinreichendem Betrage vorhanden, gerichtet; der Sauerstoff verbindet sich mit den Kohlenanoden zu Kohlensäure. — Angenommen, dass ein Kessel durchschnittlich 6 Volts verbraucht, so gibt ein Strom von 1 Amp. durch ein Potential von 6 Volts bewegt, 6 Watts elektrischer Arbeit, welcher 7 g Aluminium in 24 Stunden abscheidet.

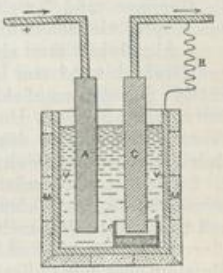
Die Fabrik zu New Kensington bei Pittsburg, welche mit Dampfmaschinen betrieben wird, erzielt mit 1500 Pf. täglich 900 k Aluminium. Seit Juli 1895 hat diese Gesellschaft eine Schmelzanlage an den Niagara-Fällen im Betriebe, welche auf den Ländereien der Niagara Falls Power Company 400 m oberhalb des neuen Krafthauses belegen ist. Der elektrische Wechselstrom von 2500 Volts und 500 Amp. (1700 elektrische Pf.) wird nach den Schmelzwerken durch eine Untergrundleitung geführt; er geht dann durch sechs stehende Transformer, welche mit einem Verlust von etwa 3 Proc. den Strom von 2500 Volts in 115 Volts umwandeln, bei gleichzeitig entsprechender Vermehrung der Ampères. Die Ströme eines jeden Paares dieser Transformer werden in drehende Transformer, jeder von 500 Pf., geleitet, deren jeder den Wechselstrom von 115 Volts auf 3600 Amp. in einen Gleichstrom von 160 Volts auf 2500 Amp. mit einem abermaligen Verlust von 3 Proc. umwandelt. Drei dieser parallel aufgestellten Transformer liefern

1) J. 1891, 218; 1894, 252 u. 358; 1896, 195; 1897, 390.

einen Strom von 7500 Amp., welcher auf schweren Kupferstangen von 51,6 qc zu dem Schmelzhause geleitet wird; hier läuft der Strom durch eine Reihe von 30 Kesseln, mit welchen ein Gesammtausbringen von etwa 1 t Aluminium im Tag erzielt wird. Man beabsichtigt jedoch die Anlage zu erweitern in der Weise, dass jeder der drehenden 500pferd. Transformer zu 800 Pf. umgebaut wird und ein fünfter von gleicher Leistung hinzugefügt wird. Hierdurch wird die Kraft verdoppelt und die unbesetzte Hälfte des Schmelzraumes wird mit einem zweifachen Satze von Kesseln ausgerüstet werden. Die Leistung der so vergrösserten Anlage wird dann 2,5 t Aluminium im Tag betragen. — Dieselbe Gesellschaft baute ferner ein Werk auf dem Gebiete der Hydraulic Power Company am Niagara mit sechs grossen Dynamos von je 750 Pf. Die Leistung dieser Anlage soll nahezu 2,2 t Aluminium täglich betragen. — Die Erzeugung der im Betriebe befindlichen Anlagen der Pittsburgh Reduction Company beträgt täglich gegen 5000 k oder 1500 t im Jahre.

Nach Minet (J. 1898) ist der Elektrolyt aus 66 Th. Chlornatrium und 30 Th. Aluminiumnatriumfluorid bei 800° genügend dünnflüssig für die Elektrolyse. Die Spannung ist 7,5 Volt, wovon 3 Volt für die Zersetzung verbraucht werden, während der Rest an elektrischer Energie = 24,5 Secunden-Pf. dazu dienen, die 80 k betragende Masse des Elektrolyten flüssig zu erhalten. Wendet man Ströme von mehr als 4000 Amp. an, so kann man den Verbrauch an elektrischer Energie zur Heizung des Bades verringern. Er kann aber nicht kleiner als 50 Proc. der Gesammtenergie gemacht werden. Da von den im Bade enthaltenen Stoffen das Aluminiumfluorid den geringsten Zersetzungspunkt hat, wird dieses zunächst durch den Strom zersetzt. Das dabei frei gewordene Fluor gibt mit der während der Elektrolyse zugesetzten Thonerde Fluoraluminium und Sauerstoff. Man erhält 65 Proc. der theoretischen Stromausbeute an Aluminium und gewinnt mit einer elektr. Pf.-Stunde 25 g Aluminium. Das Elektrolysirgefäss besteht aus Metall; da dieses der Einwirkung des geschmolzenen Fluorids nicht widerstehen würde, leitet man von der Kathode durch einen geeigneten Widerstand etwa $^1/_{100}$ des Stromes an das Elektrolysirgefäss. Dadurch bedeckt sich dieses im Innern mit einer sehr dünnen Schicht von Aluminium, welche das Gefäss gegen die Einwirkung des Bades schützt (Fig. 307). Die Elektroden bestehen aus Kohle, das an der Kathode *C* abgeschiedene Aluminium fliesst in den Tiegel *c*.

Fig. 307.



Vor der Elektrolyse zeigen zwei Elektroden aus gleichem Stoff, Kupfer, Platin oder Kohle, keine merkliche Potentialdifferenz. Kohle, die schon in einem anderen Bade als Elektrode gedient hat, zeigt eine geringe Potentialdifferenz gegen frische Kohle, die schnell verschwindet, wenn man beide Kohlen durch einen Widerstand verbindet. Dagegen gibt geschmolzenes Aluminium gegen Kohle einen beständigen Strom von 1,5 bis 1,95 Volt. Wenn man mit sehr kleinen elektromotorischen Kräften zwischen Kohleelektroden elektrolysirt, erhält man bei Spannungen von 0,0067 bis 0,128 Volt Ströme von 0,0021 bis 0,0425 Amp. und Stromdichten von 0,000005 bis 0,0000100 Amp./qc; die Stromstärke ist der Spannung nahezu proportional, und zwar $E = 3{,}10 \,.\, J$. Bei Spannungen von 0,32 bis 1,20 Volt und Stromstärken von 0,05 bis 9 Amp. ist die Stromstärke nicht mehr der Spannung proportional, sondern wächst schneller als sie. Das gilt auch bei Spannungen von 1,59 bis 4,30 Volt, bei denen die Stromstärke von 11 bis 120 Amp. steigt. Man kann in diesen Intervallen die Abhängigkeit der Spannung von der Stromstärke durch die Gleichung $E = a + 0{,}024\ J$ ausdrücken, wo 0,024 der Widerstand des Bades ist und a Werthe besitzt, die mit der Stromstärke von 1,33 bis 2,30 steigen. Das Verfahren, welches 1890 bis 1894 in St. Michel durch Bernard Brothers in Paris ausgeführt wurde, während es nach 1894 durch den Hallprocess ersetzt wurde, wird jetzt im kleinen Maassstabe zwecks Durcharbeitung daselbst weitergeführt.

Die elektrolytische Herstellung von Aluminium aus wässrigen Lösungen ist aussichtslos [1]).

---

1) J. 1888, 296 u. 308; 1889, 279; 1891, 219 u. 220; 1892, 212; 1895, 203; 1896, 306.

Eigenschaften. Aluminium ist bläulichweiss, hat ein spec. Gewicht von 2,64, ist härter als Zinn, aber weicher als Zink und Kupfer; es hat einen starken Klang; es schmilzt bei etwa 660° (J. 1896).

An der Luft ist Aluminium beständig. Diese Beständigkeit geht so weit, dass Metalloxyde wie Eisen-, Blei-, Kupfer-, Mangan- und Zinkoxyd bei lebhafter Rothglut noch nicht dadurch zersetzt werden. Beim Erhitzen von gepulverten, aluminiumreichen Kupferlegirungen auf Rothglut wird stets mehr Kupfer als Aluminium oxydirt, ja man kann unreines Aluminium durch Abtreiben mit Blei reinigen, wenn auch mit bedeutendem Verluste. Erst bei sehr lebhafter Rothglut werden die Oxyde des Eisens und Kupfers durch Aluminium zersetzt; dadurch wird es zum werthvollsten Reductions- und Raffinationsmittel. — Schwefelwasserstoff übt nicht den geringsten Einfluss auf Aluminium aus. Schwefelsäure von einer Verdünnung, bei der Eisen und Zink rasch in Lösung gehen, wirkt auf Aluminium nur äusserst langsam, und Salpetersäure, die sonst alle Metalle ausser Gold und Platin löst oder oxydirt, scheint bei oberflächlicher Beobachtung gar keine Wirkung auf reines Aluminium zu äussern. Die besten Lösungsmittel für Aluminium sind Salzsäure und Natronlauge. Verdünntes Ammoniak greift Aluminium lebhaft an unter Entwickelung von Wasserstoff (J. 1896). Verdünnte organische Säuren sind in der Kälte ohne Einfluss auf Aluminium. 4proc. Essigsäure und 1proc. Citronensäure machten nach mehrtägigem Stehen in der Kälte nicht die geringste Einwirkung auf Aluminium geltend, auch nicht bei Gegenwart von Kochsalz. Kohlensaure (Soda, Potasche) und schwefelsaure (Glaubersalz) Alkalien oxydiren augenblicklich, Borax und kieselsaure Salze werden durch Aluminium zersetzt, indem Bor und Silicium in das Metall übergehen, dasselbe spröde und grau machend. Am unschädlichsten beim Schmelzen sind Kryolith und Kochsalz. Ersterer wirkt indess ebenfalls lösend auf Aluminium unter Bildung aluminiumreicher Sub-Fluorüre, Kochsalz aber verdampft viel zu leicht, so dass man am besten thut, für Reinaluminium überhaupt kein Flussmittel zu verwenden. Durch Schmelzen des Aluminiums mit Silicaten kann man Verbindungen mit bis zu 70 Proc. Silicium erhalten. Mit 1 bis 2 Proc. Silicium ist das Metall schon sehr grau, aber in der Kälte noch ziemlich weich und zäh, in der Wärme freilich fast kaum mehr schmiedbar; über 2 Proc. Silicium machen es schon spröde und brüchig. Für die Hämmer- und Walzbarkeit des Aluminiums sind geringe Mengen von Eisen und besonders von Kupfer viel schädlicher als Silicium.

Aluminium lässt sich heiss wie kalt schmieden. Man hat Folie von $^1/_{160}$ mm Dicke hämmern und Draht bis 0,1 mm Durchmesser ziehen können. Beim Walzen ist ein Schmiermittel überflüssig; dagegen empfiehlt sich beim Drehen ein Einschmieren der Werkzeuge mit Terpentin oder Petroleum und hohe Umdrehungsgeschwindigkeit. Zum Feilen benutzt man am besten einfach gehauene Feilen, da doppelt gehauene sich schnell mit Spänen verstopfen. Auf Metall- oder Holzformen lässt es sich leicht treiben, wenn man als Schmiermittel eine Lösung von Stearinsäure in Terpentin verwendet. Zum Mattiren taucht man die Gegenstände einige Stunden in eine heisse 10proc. Natronlauge, der man 2,5 Proc. Kochsalz zusetzt, bis sie schwarz werden, wäscht und trocknet in Sägemehl. Zum Poliren benutzt man eine Mischung von Olivenöl und Rum, oder von Schmirgel und Talg, darauf Pariserroth und Terpentin. Hochglanz erzielt man mit Blutstein oder dem Polirstahl, beides in die Rum-Oelmischung oder in eine schwach ammoniakalische Lösung von Borax getaucht (J. 1898).

In Folge seiner grossen Weichheit ist das Aluminium geneigt, beim Drehen, Hobeln und Feilen zu schmieren und den Stahl in der Weise abzustumpfen, dass die Schneide von daran hängenbleibenden Aluminiumtheilchen umhüllt wird. In Folge dessen findet mehr ein Reissen als ein Schneiden statt und die Flächen werden dadurch leicht rauh und uneben. Man vermeidet diesen Uebelstand dadurch, dass man auf einmal nur kleine Späne nimmt und dass man Metall und Stahl fortwährend reichlich mit Oel bestreicht. Die Abtrennung einzelner Theile von einem grösseren Stück gelingt am besten mittels der Fraise. Mit einer gutgeschränkten und geölten Kreissäge lässt sich das Metall fast wie Holz schneiden. — Der Grabstichel gleitet auf dem weichen Metall auffallender Weise ab wie auf Glas oder Diamant. Benetzen mit einem Gemisch von 4 Th. Terpentinöl und 1 Th. Stearinsäure (oder Olivenöl mit Rum) hebt diesen Uebelstand auf.

Man kann Aluminium in gewöhnlichen Thontiegeln einschmelzen, ohne dass es dadurch siliciumhaltig und spröde würde, vorausgesetzt, dass man dabei kein Flussmittel anwendet und dass die Temperatur nicht weit über den Schmelzpunkt des Metalls hinausgeht. Die Cohäsion der Aluminiumtheilchen unter sich ist viel grösser als ihre Adhäsion an das Tiegelmaterial, und es hat den Anschein (bei nicht zu hoher Temperatur), als wenn gar keine richtige Berührung zwischen dem Tiegel und dem Metall stattfände. Durch Zusatz von Flussmitteln wird diese Berührung befördert und sofort beginnt die Siliciumaufnahme. Es ist unter allen Umständen empfehlenswerth, die Tiegel mit reiner Kohle oder dem Gemisch eines indifferenten Oxyds mit Theer auszufüttern.

Nach Rürup (J. 1897) wird das Schwinden des gegossenen Aluminiums bedeutend vermindert, wenn man dem im Graphittiegel geschmolzenen Metalle nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen auf 20 k geschmolzenes Metall etwa 20 g Phosphor zusetzt. Das so behandelte Aluminium liess sich aber weder schmieden, noch walzen, es brach vielmehr sowohl in der Kälte wie in der Wärme kurz ab; das „Sacken" hatte sich hierbei aber gänzlich eingestellt; der Guss war an und für sich tadellos und liess sich sehr gut poliren. — Aluminium, welches man zu Blech auswalzen oder zu Draht ausziehen will, erhält man, wenn man das Metall bei nicht zu hoher Temperatur im Eisentiegel einschmilzt, den Tiegel einen Augenblick stehen lässt und Rüböl auf die Oberfläche des Bades giesst, wodurch letztere spiegelblank wird. Nachdem das Oel verbrannt ist, giesst man in die Form (stehende vorgewärmte Eisenform) langsam, in dünnem Strahl, so dass beim Erstarren des Metalls, wenn es anfing zu „sacken" (denn dieser Uebelstand ist hierbei nicht zu vermeiden), nachgegossen wurde. Die auf diese Weise hergestellten Blöcke liessen sich stets ausgezeichnet walzen und schmieden, sowie zu Draht ausziehen.

Als Alminiumloth werden Legirungen von Aluminium, Zink, Zinn, Wismuth u. dgl. vorgeschlagen (J. 1892, 213; 1893, 294; 1894, 254; 1896, 198; 1898, 281).

Metallüberzüge[1]). Zur Versilberung von Aluminiumgegenständen werden diese nach Reinigung in heisser Salpetersäure in nicht zu concentrirter Kalilauge von mittlerer Temperatur (15 bis 25°) getaucht, bis Gasentwickelung eintritt. Aus dieser Lösung herausgehoben, werden sie abgeschwenkt, aber nicht abgetrocknet, und mit der dünnen, noch anhaftenden Laugenschicht in das Silberbad als Kathode eingeführt. In gleicher Weise verfährt man bei anderen Metallen; selbstverständlich darf man das mit einer alkalischen Haut bedeckte Aluminium hierbei im Allgemeinen nicht in ein sauer reagirendes Bad einführen, weil sonst die Einwirkung des Alkali auf die Säure schädliche Nebenwirkung mit sich bringt. So kann also beim Verkupfern nicht das gewöhnliche Kupfersulfatbad verwandt werden. Es empfiehlt sich eine der Lösungen, welche man beim Zusatz von Ammoniak zu einer Kupfersalzlösung erhält, z. B. zu Kupferchlorid. — Die Aluminiumgegenstände von verschiedener Herkunft unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf die Dauerhaftigkeit der Ueberzüge. Es gibt Sorten, bei welchen das directe Versilbern nach der vorher angegebenen Behandlung noch nicht Producte gibt, welche allen Anforderungen genügen. Hier führt ein in der Galvanoplastik allgemein bekanntes Hilfsmittel, die vorherige Amalgamirung, in Verbindung mit dem Kaliverfahren zum Ziel. Nach Reinigung mit Salpetersäure wird der Aluminiumgegenstand in Kalilauge (nicht zu concentrirt) getaucht, bis Gasentwickelung eintritt. Darauf hält man ihn für einige Sekunden, nachdem er abgeschwenkt ist (nicht getrocknet), in eine verdünnte Quecksilbersalzlösung, z. B. 5 g Quecksilberchlorid auf 1 *l* Wasser. Beim Herausnehmen wird sich ein schwarzer Beschlag zeigen, der mit der Bürste abgewaschen wird. Das Aluminium kommt nun wieder in die Kalilauge, in welcher jetzt eine sehr lebhafte Gasentwickelung eintritt. Zur völligen Sicherung kann man dasselbe nochmals in die Quecksilbersalzlösung bringen, wieder abwaschen und wieder in die Kalilauge. Aus dieser herausgehoben, wird es abgeschwenkt und dann in eine Cyanidsilberlösung als Kathode eingeführt. Das so versilberte Aluminium lässt sich walzen, biegen, poliren.

Von anderer Seite wurden den Bädern verschiedene organische Stoffe zugesetzt, z. B.:

Silbernitrat	68 g
Cyankalium	68
Salmiakgeist	90
Milchzucker	9
Wasser	5,4 *l*

Zur kalten Versilberung:

Silbernitrat	68 g
Cyankalium	68
Salmiakgeist	900 cc
Brenzcatechin oder Hydrochinon	8 g
Wasser	5,4 *l*

Goldbad:

Natriumphosphat	45 g
Natriumsulfit	3
Chlorgold	3
Salmiakgeist	3
Cyankalium	1,5
Milchzucker	18
Wasser	5,4 *l*

1) J. 1893, 296; 1894, 255; 1895, 207; 1898, 279.

Mit diesem Bade kann heiss oder kalt plattirt werden.

Zur Verkupferung wird in Neuhausen eine Lösung von 100 g Kupfervitriol und 60 cc concentrirter Salpetersäure von 1,334 spec. Gewicht im Liter angewendet.

Aluminiumlegirungen[1]). Zinn erhöht, in Mengen von 1 bis 15 Proc. dem Aluminium zugesetzt, die Festigkeit und Schärfe grosser Gussstücke, ebenso die Schärfe der Linien (Kanten) und vermindert das Metallschwinden. Die Legirungen sind jedoch spröder, und obgleich sehr kleine Zinnmengen bei manchen Güssen vortheilhaft sind, so wendet man sie gewöhnlich doch nicht an, weil sie theuer und spröde sind. Bisweilen benutzt man Phosphorzinn, um die Härte und Schweissbarkeit der Aluminiumlegirungen zu erhöhen. — Nickel härtet die Aluminiumverbindungen. In Mengen von 7 bis 10 Proc. Nickel und dem Reste Aluminium erhält man das beste Gussmetall zu Zwecken, wo Festigkeit mit Härte und anderen guten Schmelzeigenschaften erwünscht ist. Legirungen für Juweliere sind: 26 Th. Nickel + 8 Th. Aluminium und 40 Th. Nickel + 10 Th. Silber + 30 Th. Aluminium + 20 Th. Zinn. — Mangan verleiht dem Aluminium besonders Schärfe und Härte.

Aluminium mit etwa 5 Proc. Wolfram und Kupfer legirt soll säurefest sein.

Nach Durand (J. 1897) hat eine Legirung von 2 Th. Aluminium und 1 Th. Zink gleiche Festigkeit, wie gutes Gusseisen, ist aber zäher; sie ist weiss gefärbt, oxydirt nicht leicht, schmilzt bei dunkler Rothglut, etwa bei 540 bis 600°, und kann daher leicht über einem Schmiedfeuer in einer Giesspfanne geschmolzen werden, wobei sie sehr dünnflüssig wird und enge Formen gut ausfüllt, in welcher Beziehung sie dem Messing weit überlegen ist.

Cl. Winkler (J. 1892) zeigt, dass Speisegeräthschaften aus Aluminium sich vielleicht etwas, aber nicht viel stärker abnutzen, als solche aus legirtem Silber, dagegen weniger als solche aus Neusilber.

Plagge (J. 1892) u. A. fanden, dass verschiedene Getränke, Bier, Wein u. dgl. nicht auf Aluminium einwirken. Nach anderen Versuchen (J. 1892, 214) wird Aluminium innerhalb der für Ess-, Trink- und Kochgeschirre im allgemeinen in Betracht kommenden Zeit durch saure und alkalische Flüssigkeiten, sowie Salzlösungen angegriffen und zwar bei Zimmerwärme in verhältnissmässig geringem Grade. Bei Siedehitze ist die Löslichkeit sehr verschieden und erreicht in manchen Fällen eine beträchtliche Grösse. Die Angreifbarkeit der Geschirre wird mit der Zeit in Folge von Veränderung der Oberfläche des Metalls häufig geringer. Mit der Reinigung ist je nach der Art derselben stets ein verhältnissmässig bedeutender Materialverlust verbunden. Eine Schädigung der Gesundheit durch den Genuss von Speisen oder Getränken, welche in Aluminiumgeschirr gekocht oder aufbewahrt worden sind, ist bei den hierbei gewöhnlich in Betracht kommenden Verhältnissen nicht zu erwarten.

Nach Donath (J. 1895) wird Aluminiumblech von kochendem Wasser mehr oder minder verändert und angegriffen. Gypshaltiges Wasser wirkte gar nicht, Chloride stärker, Nitrate aber ziemlich bedeutend auf Aluminiumblech. Es lässt sich demnach gegen die Verwendung von Aluminiumkochgeschirren vom hygienischen Standpunkte allein kein gewichtigerer Einwurf erheben, zum Mindesten keiner, der schwerwiegender wäre, wie der, der gegen die Verwendung unzweckmässig emaillirter Gefässe geltend gemacht werden kann. — Versuche ergaben ferner, dass Fette und Fettsäuren selbst bei Zutritt von Luft nahezu ohne jede Einwirkung auf Aluminium sind; das Aluminium kann in dieser Richtung als das widerstandsfähigste aller unserer technisch verwendeten Metalle angesehen werden. Das Aluminium eignet sich daher besonders zur Erzeugung von Versandgefässen für Fette und fettreiche Producte, sodann in Form von Aluminiumfolie als zweckmässiges Emballagirungsmittel für fetthaltige Nahrungsmittel und Conserven; es wird ferner ausser den bereits bekannten noch weitere Verwendungen als zweckmässiges Construktionsmaterial für manche Zwecke der Fettindustrie finden, zum Umschmelzen von Fetten und Fettsäuren, zu Leitungsröhren für solche, zu Krystallisirtassen für Fettsäuren statt der bisherigen verzinnten oder emaillirten Gefässe, welche, abgesehen von ihrer Schwere, noch den Nachtheil haben, das bei der geringsten Verletzung des Ueberzuges sofort ein energischer Angriff des Eisens und deshalb Missfärbung der Fettsäuren erfolgt.

Bei der Saline in Ebensee wird Aluminium zu verschiedenen Werkzeugen und Gefässen mit gutem Erfolge verwendet, bei welchen ein möglichst geringes Gewicht und eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss von Chlor und Säuren Hauptbedingungen sind. So sind die Fällgefässe, die Vorrichtungen zur Auswage des Salzes bei der Brikettirung, die Zangen zur Abnahme der von der Maschine ausgestossenen Salzbriketts aus Aluminium schon seit mehr als 6 Monaten ununterbrochen in Verwendung und halten sich sehr gut. Auch zu Salzschaufeln und als Dörrbleche wurde Aluminium an Stelle der Stahlschaufeln und Eisenbleche dahier probeweise verwendet, und es zeigte sich, das Aluminium dem warmen und feuchten Salze viel besser widersteht als Eisen und andere Metalle. (J. 1896, 198.)

---

1) J. 1893, 295; 1895, 207; 1897, 267.

Zur Herstellung einer guten Bronze schmilzt man das Kupfer vollständig nieder, wirft das Aluminium in Barren darauf und taucht es unmittelbar darauf noch mit einer Zange in das geschmolzene Kupfer unter. Dann rührt man gut durch mit der Vorsicht, dass man den Löffel wechselt, sobald er zu roth geworden ist. Das Metall bleibt noch eine gute Viertelstunde im Ofen, sodann nimmt man den Tiegel heraus, rührt nochmals mit einem durchlöcherten Eisenlöffel gut durch und giesst zuletzt bei Orangeglut.

Die Farben der Bronzen mit über 20 Proc. Aluminium ist bläulichweiss, zwischen 20 und 15 Proc. weiss, bei 15 Proc. beginnt der Uebergang zur gelben Farbe und bei 5 Proc. ist letztere derjenigen des Goldes täuschend ähnlich; 3proc. Bronze ist dem rothen Gold vergleichbar. Durch einen Siliciumgehalt wird die schöne Goldfarbe der Bronze bedeutend beeinträchtigt. Silicium macht die Farbe mehr weissgelb, in höheren Procenten sogar im Bruch grau. Für alle Zwecke, bei denen die Farbe der Bronzen wirken soll, muss man siliciumarme oder -freie Materialien verwenden. Bei 140° nehmen die Bronzen eine prachtvolle, tief goldgelbe Anlauffarbe von höchster Beständigkeit an. — Bronzen über 11 Proc. sind ungemein spröde und brüchig, von 11 Proc. abwärts nehmen dieselben an Zähigkeit zu und erreichen zwischen 8 und 5 Proc. einen Grad der Dehnung, wie er bei keinem Metall überhaupt sonst erreicht wird.

An Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation übertrifft die Aluminiumbronze alle anderen Legirungen. Diese Widerstandsfähigkeit ist im Allgemeinen proportional dem Aluminium- und umgekehrt proportional dem Siliciumgehalte. Die stark siliciumhaltige Aluminiumbronze ist weniger beständig. Lässt man eine Bronze mit 3 Proc. Silicium nur offen im Zimmer liegen, so ist sie auf frischen Bruchflächen schon nach 24 Stunden mit einer grünlichen Decke überzogen, während siliciumarme Bronze unter den gleichen Verhältnissen noch nach Jahren gelbe Bruchflächen zeigt. Ebenso wenig beständig ist die Aluminiumbronze gegen Schweiss u. s. w. Besonders die schönen goldfarbigen Sorten werden durch das Berühren fleckig und sind sehr schwer zu reinigen. Gegen Essig und andere organische Säuren sind die Aluminiumbronzen nicht ganz beständig. Vorzüglich hält sich die Aluminiumbronze gegen die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken. Die Widerstandsfähigkeit ist im Allgemeinen proportional dem Aluminiumgehalte. Aehnlich wie gegen Sulfitlaugen ist auch das Verhalten gegen andere Säuren, Chlor, Alaun u. dgl.

Verwendungen der Aluminiumbronze. Dieselbe hat in vielen Cellulose- und Papierfabriken die Phosphorbronze vollständig verdrängt. Alle Theile der Sulfitkessel (Schrauben, Ventile, Armaturen, Pumpenkörper u. dgl.) und der Holländer können aus Aluminiumbronze gefertigt werden. Diese Unveränderlichkeit der Aluminiumbronze in Verbindung mit ihrer Streckbarkeit, Festigkeit und Härte machen dieselbe besonders verwendbar für die feinen Siebe, wie sie in Papierfabriken verwendet werden und auch überall da in Gebrauch sind, wo die Siebe einer starken Reibung ausgesetzt sind, z. B. bei der Verarbeitung der Thomasschlacke. Die ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen saure Flüssigkeiten befähigt die Aluminiumbronze ferner zur Herstellung von Druckwalzen. — Wegen seiner Härte passt das Metall sehr gut zu Lagern jeder Art, besonders deswegen, weil die Härte keineswegs, wie bei anderen harten Metallen, mit Sprödigkeit verbunden ist, desgleichen für Pulverwalzen, überhaupt für Werkzeuge der Pulverfabrikation. Stahlwerkzeuge geben bekanntlich leicht Funken und sind deswegen auf den Pulverfabriken ganz ausgeschlossen. Aluminiumbronze ist härter und bruchsicherer als andere Bronzen und theilt mit letzteren die Eigenschaft, bei Reibung oder Stoss keine Funken zu geben. Auch für Hochofendüsen ist sie sehr geeignet.

Zur Herstellung von Aluminiummessing schmilzt man das Messing wie gewöhnlich und setzt vor oder nach dem Zink die bestimmte Menge Aluminium zu. Letzteres wird als Stück (nicht etwa granulirt) mittels einer Zange untergetaucht, bis es sich gelöst hat, dann das Metall mit einem eisernen Löffel oder Stab gut durchgerührt und noch eine kurze Zeit „kochen" gelassen wie gewöhnlich. Man kann auch die Legirung statt mit Reinaluminium mit hochprocentiger (20 bis 25 Proc.) Aluminiumbronze herstellen. Diese wird einfach mit dem Kupfer niedergeschmolzen und das Messing ganz wie gewöhnlich fertig gemacht. Je grösser der Zinkgehalt, um so weniger Aluminium darf zugesetzt werden, soll die Legirung nicht zu hart und zu spröde werden. Bei 40 Proc. Zink soll man den Aluminiumgehalt nicht über 2 Proc. steigen lassen. Auch besitzen diese im Zinkgehalt hohen Legirungen nicht jene ausgezeichnete Bruchdehnung wie die Sorten mit weniger Zink.

Die Verwendung von Aluminium zur Erzielung dichter Güsse wurde bereits erwähnt. (Vgl. J. 1893, 296.)

Eigenartig ist das Verfahren von Goldschmidt (J. 1898) zur Herstellung schwerschmelzbarer Metalle aus den Oxyden mittels Aluminium. Er verwendet zur Entzündung des Gemisches eine sog. Zündkirsche, eine durch irgend einen Klebstoff zusammengehaltene Kugel aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd. In

dieser Kugel steckt ein Stück Magnesiumband, das zunächst mit einem Streichholz entzündet wird. Eine sehr niedrige Entzündungstemperatur hat ein Gemisch von Aluminium mit Natriumsuperoxyd, das beim Verreiben bei Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. Ebenso wie Aluminium wirken hier Magnesium, Zinkstaub, Antimonpentasulfid, Calciumcarbid und bekanntlich viele organische Stoffe. Das Aluminium muss in zerkleinertem Zustande angewandt werden, am besten in Form von sog. Aluminiumgries.

Die Metalldarstellung, und zwar in erster Linie die Reindarstellung von Chrom und Mangan, geschieht in der Weise, dass Aluminium und das zu reducirende Oxyd gut gemischt werden. Von der Mischung wird etwas in einen Tiegel gegeben und darin entzündet. In dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, gibt man fortlaufend von dem Gemisch zu. In Folge der grossen Reactionswärme scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande aus und eine Schlacke von ebenfalls geschmolzener Thonerde schwimmt darüber. Das Verfahren kann ununterbrochen ausgeübt werden, indem man zwei Abstichöffnungen anbringt, eine für das Metall und eine für die Schlacke. Da die Reaction sehr schnell vor sich geht, so kann man selbst in einem mässig grossen Tiegel in der Minute 1 bis 2 k Aluminium oxydiren, wobei der Tiegelinhalt in ruhigem Fluss gehalten wird, da ja lediglich feste Verbrennungsproducte entstehen. Es ist deswegen möglich, in einem ganz beschränkten Raume und in kürzester Zeit auf die einfachste Weise grosse Mengen Metall darzustellen. Als Tiegel kann man einen mit Magnesia ausgekleideten Thontiegel nehmen, sich aber auch einfach mit Magnesia ausgekleideter Erdlöcher von passender Grösse bedienen. — Es ist auffallend, dass man auf diesem Wege unmittelbar aluminiumfreie Metalle erhält, sobald die Mischungen so gewählt sind, dass ein geringer Ueberschuss an Sauerstoff vorhanden ist, wobei dann das Aluminium vollständig verbrannt wird. Da das Aluminium des Handels ausserdem frei von Kohle ist, so erhält man auch ein von dieser Verunreinigung freies Metall.

Bei den Metallen, bei denen die einheitliche regulinische Abscheidung Schwierigkeiten bietet, bewirkt man leichter ihre Darstellung in Legirungen, wie z. B. beim Titan, das auch wegen seiner ausserordentlich grossen Schwerschmelzbarkeit nur in Legirungen weiter verschmolzen werden kann. Es hat sich gezeigt, dass eine Legirung von 40 Proc. Titan und 60 Proc. Eisen noch so schwer schmelzbar und so wenig legirungsfähig war, dass man zur Darstellung von 20 Proc. Titaneisen übergehen musste, das jetzt vorzugsweise in den Handel gebracht wird. In gleicher Weise wird auch ein Boreisen mit 20 bis 25 Proc. Bor in den Handel gebracht. Auch sind die entsprechenden Legirungen mit Kupfer und Nickel gemacht worden. Es wird ferner Chromkupfer dargestellt, das noch bei 10 Proc. Chrom fast vollständig die Farbe des Kupfers besitzt, aber bedeutend zäher und härter ist als dieses; es wird ebenfalls hauptsächlich zum Weiterlegiren benutzt. Auch Legirungen von Chrom und Mangan werden gewonnen. In gleicher Weise sind auch Legirungen von Beryllium und zwar besonders mit Kupfer dargestellt worden, indem gleichzeitig ein Kupferoxyd bez. -oxydul mit der Beryllerde vermittels Aluminium reducirt worden ist. Berylliumlegirungen lassen sich so sehr leicht anfertigen. — Schliesslich ist auch die Darstellung von geschmolzenem reinen Vanadin gelungen, das allerdings wegen seines sehr hohen Preises vorerst mehr wissenschaftliches Interesse beanspruchen dürfte. Das Gleiche ist in noch weit höherem Maasse mit Niob und Tantal der Fall, die ebenfalls nach diesem Verfahren wohl zum ersten Mal auf directem Wege in geschmolzenem Zustande dargestellt worden sind. Während aber von dem Vanadin bereits grosse Stücke ausgeschmolzen sind, die das Metall als ein sehr hartes und sprödes kennzeichnen, sind von Niob und Tantal, weil deren Verbindungen schwer zu beschaffen sind, nur sehr kleine Mengen bisher dargestellt worden.

Die Verbrennungswärme des Aluminiums ist, im Vergleich zu der der anderen Elemente:

H	34200 w
C	8317
Al	7140
Mg	6077

P	5964 w
Na	3293
Ca	3284
S	2200
Fe	1352
Zn	1314
As	1030
Sn	573
Cu	321
Pb	243
Bi	95

Die zugleich mit entstandene Schlacke besteht, sofern man Sauerstoffverbindungen zur Reaction genommen hat, aus Korund. Man kann sie entweder wieder auf Aluminium verarbeiten und dann dieses wieder zur Metalldarstellung verwenden, also einen vollständigen Kreisprocess ausführen; dabei ist zu bemerken, dass das so erhaltene Aluminium stets eine geringe Menge des betreffenden Metalls oder Oxydes enthält und sich daher am besten zu neuen Reductionen des nämlichen Metalls eignet. Besonders vortheilhaft ist aber die Verwendung des Korunds als Schleifmittel, da er vor dem natürlichen Smirgel bedeutende Vorzüge besitzt und diesen mit Leichtigkeit ritzt. Die geringere Härte des Smirgels rührt daher, dass dieser nicht nur zumeist bedeutende Mengen von Eisenoxyd und Magneteisenerz, sondern stets auch mehrere Procent Wasser enthält, das nicht einmal durch starkes Glühen vollständig zu entfernen ist. Stücke oder Schlacke wurden sogar nicht einmal von Diamanten geritzt, die zu Bohrzwecken dienten und noch ihre natürlichen Flächen hatten. — Zu dieser ausserordentlichen Härte scheint auch noch ein geringer Gehalt an harten Oxyden, insbesondere an Chromoxyd, beizutragen, die zugleich der Schlacke ihre eigenthümliche Farbe verleihen. Insbesondere sind die schönen dichten Nester von kleinen flachen, zumeist nadelförmigen Rubinen auffällig, die sich mehr oder minder zahlreich in Hohlräumen der von der Chromdarstellung herrührenden Schlacke finden. Diese Krystallnester, den Kathodenstrahlen einer Vacuumröhre ausgesetzt, erglühen genau so schön wie echte Rubinen. Natürlich wird man mit dem so gewonnenen künstlichen Korund eine ähnliche Aufbereitung vornehmen, wie mit dem natürlichen Smirgel, indem man ihn vor Allem auf die richtige Korngrösse bringt. Der so aufbereitete chromhaltige Korund besteht thatsächlich aus lauter kleinen, sehr scharfkantigen Rubinen. — Durch diese gleichzeitige Gewinnung von Korund erweist sich diese Art der Metalldarstellung, insbesondere die des Chroms, als besonders werthvoll. Bekanntlich wird letzteres heute in der Stahlindustrie, besonders für Panzerplatten, in ganz bedeutender Menge verwendet und fast ausschliesslich nach einem sehr umständlichen und somit kostspieligen Verfahren als Ferrochrom mit einem Gehalte von 40 bis 65 Proc. Chrom zumeist im Tiegel dargestellt. Die neue Darstellungsweise des reinen Chroms scheint berufen, dies Ferrochrom nach und nach vollständig zu verdrängen.

Ausser zur Darstellung von Metallen und von Korund können diese Reactionen noch zur Erzielung hoher Temperaturen bei der Metallbearbeitung angewendet werden. Hierbei wird der zu erhitzende Gegenstand mit dem Reactionsgemenge umgeben und von diesem erwärmt. Um die Hitze möglichst zusammenzuhalten, umgibt man die Erwärmungsmasse nach aussen am besten mit Sand.

Aluminiumproduction betrug hk:

Jahr	Deutschland		Schweiz	England	Frankreich	Vereinigte Staaten	Gesammt-Erzeugung
	Erzeugung	Einfuhr	Erzeugung	Erzeugung	Erzeugung	Erzeugung	
1885	100	—	—	10	19	2	132
1886	100	—	—	10	24	29	163
1887	150	—	—	10	20	81	261
1888	150	—	—	115	41	86	392
1889	—	—	—	345	148	216	709
1890	—	—	405	700	370	278	1 753
1891	—	—	1686	525	360	761	3 333
1892	—	—	2373	410	750	1 336	4 870
1893	—	—	4374	—	1370	1 513	7 168
1894	—	—	6000	—	2700	3 704	12 403
1895	—	—	6500	—	3600	4 167	14 267
1896	—	5915	7000	—	5000	5 896	17 896
1897	—	9424	8000	3000	5000	18 144	34 144

Der Preis von 1 k Aluminium betrug:

Jahr	1855	1856	1857	1857 bis 1886	1886	1888	Anfang 1890	Ende 1890
Mk.	1000	300	240	100	70	47,50	27,60	15,20

Jahr	Anfang 1891	Ende 1891 bis 1893	1894	1895	1896	1897	1898
Mk.	12,00	5,00	4,00	3,00	2,60	2,50	2,20

Die Leistung der vorhandenen Aluminiumwerke werden in folgender Weise geschätzt:

	Maschinenkraft	Tägliche Leistung
Vereinigte Staaten:		
New Kensington, Pa.	1600 Pf.	9 hk Aluminium
Niagara Falls, N. Y.	5500	30
Schweiz:		
Neuhausen	4000	20
Rheinfelden	6000	35
Frankreich:		
La Praz	2500	12
Saint Michel	2000	10
Grossbritannien:		
Foyers-Fälle	3000	15
Norwegen:		
Sarpsfos-Fälle	5000	28

Magnesium.

Das Magnesium[1]), welches als Chlor- und Brommagnesium im Meerwasser und im Carnallit, als Magnesiumsulfat im Kieserit, Schoenit und Kainit und als Carbonat in dem Magnesit und den Dolomiten sich findet, ausserdem als Silicat einen Hauptbestandtheil vieler Gesteine ausmacht, ist silberweiss, hat etwa die Härte des Kalkspathes und läuft an der Luft an. Etwas oberhalb des Schmelzpunktes entzündet es sich und verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia. Sein spec. Gewicht ist = 1,743.

Man stellte früher das Magnesium wie Aluminium dar, indem man Chlormagnesium oder Carnallit durch Erhitzen mit Natrium reducirte.

R. Bunsen stellte (1852) das Magnesium zuerst elektolytisch aus Chlormagnesium mittels seiner Kohlenzink-Elemente her. Als Zersetzungszelle diente ein etwa 9 cm hoher, 5 cm weiter Porzellantiegel, welcher durch eine bis zur halben Tiefe hinabreichende Scheidewand in zwei Hälften getheilt war. Durch den Deckel gingen die beiden Kohlenpole der Batterie; die sägeförmigen Einschnitte des negativen Poles dienten dazu, das ausgeschiedene Metall unter dem schmelzenden Salze zu halten, da es sonst an die Oberfläche steigt und hier theilweise verbrennt. Verf.[2]) zeigte zuerst, dass geschmolzenes Chlorkaliummagnesium ($KMgCl_3$, Carnallit) sehr geeignet ist zur elektrolytischen (d. h. durch Dynamomaschinen) Abscheidung des Magnesiums, und dass das Verbrennen desselben durch Ueberleiten von reducirenden Gasen verhindert werden kann. Grätzel hat dieses Verfahren dahin geändert, dass er den eisernen Schmelztiegel selbst als negative Elektrode verwendet (wie dieses für Kalium bereits Davy vorschlug).

Jetzt wird Magnesium ausschliesslich durch Elektrolyse aus geschmolzenem Carnallit hergestellt.

Die technische Verwendung des Magnesiums ist nur gering (vgl. J. 1884, 1319; 1887, 380). An eine Verwendung von Magnesium zu Beleuchtungszwecken ist nur in besonderen Fällen (etwa für Kriegszwecke, Schiffe, Photographen u. s. w.) zu denken.

1) J. 1880, 3; 1882, 120; 1883, 152; 1884, 158 u. 1318; 1885, 100; 1887, 375.
2) J. 1882, 120; 1884, 158 u. 1317.

III. Abschnitt.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Wasser.

Vorkommen. Das Wasser kommt wesentlich als Regen-, Quell-, Fluss- und Meerwasser vor. Kühlen sich nach Sonnenuntergange die auf der Erdoberfläche befindlichen Gegenstände unter den Thaupunkt ab, so schlägt sich ein Theil des in der Luft befindlichen gasförmigen Wassers in Form von kleinen Tröpfchen als Thau auf die Körper nieder, der bei Temperaturen unter 0° zu Reif erstarrt. Wird eine grössere Luftmenge unter ihren Thaupunkt abgekühlt, so scheidet sich die entsprechende Wassermenge ebenfalls in kleinen Tröpfchen ab, es entstehen Nebel, Wolken. Diese Tröpfchen senken sich langsam nieder, werden, falls die unteren Luftschichten wärmer und daher noch nicht mit Wasser gesättigt sind, wieder dampfförmig, fallen aber als Regen — gefroren als Schnee und Hagel — auf die Erde nieder, wenn der Feuchtigkeitsgehalt auch der tieferen Luftschichten sich dem Thaupunkt nähert.

Die Menge dieser jährlich niedergeschlagenen Meteorwasser ist im Allgemeinen am grössten in den Tropen und in der Nähe des Meeres, am geringsten im Norden. So beträgt die mittlere Höhe dieser Niederschläge (Regenhöhe) in:

Madrid	25 cm	Hannover	58 cm
Wien	45 „	Genua	118 „
Berlin	57 „	Havanna	231 „
Paris	57 „	auf St. Domingo	273 „

Von diesen Durchschnittszahlen weicht die Regenmenge einzelner Jahre oft ganz bedeutend ab; so beträgt die Regenhöhe Frankfurts als Durchschnitt von 30 Jahren 60 cm, 1864 betrug dieselbe jedoch nur 36 cm, 1867 dagegen 144 cm.

Von diesem Meteorwasser wird etwa die Hälfte durch Verdunstung der Atmosphäre wieder unmittelbar zugeführt, das übrige dringt zum grössten Theil in den Boden zur nächsten undurchlässigen Schicht, auf der es dem Gesetz der Schwere folgend weiter fliesst, bis er schliesslich durch Brunnen künstlich gehoben oder als Quelle zu Tage tritt, um mit dem oberflächlich abfliessenden Meteorwasser in Bächen und Flüssen dem Meere zugeführt zu werden. Im Allgemeinen wird daher ein durchlässiger Boden und zerklüftetes Gestein reiche Quellen, ein schwerdurchlässiger Thonboden und feste Gesteinsmassen aber nur schwache Quellen liefern.

Zusammensetzung[1]). Regenwasser und Schnee enthalten die Bestandtheile der atmosphärischen Luft in den ihren Löslichkeitsverhältnissen entsprechenden Mengen[2]), als Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, sowie die Verun-

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) S. 86.

2) 1 *l* Wasser löst bei 760 mg und folgenden Temperaturen:

	bei 0°	10°	20°
Sauerstoff	41	33	28 cc
Stickstoff	20	16	14 „
Kohlensäure	1797	1185	901 „

reinigungen der Atmosphäre. Auf reinen Flächen gesammeltes Wasser kann demnach in vielen Fällen an Stelle von destillirtem Wasser in der chemischen Industrie verwendet werden. Das von den Dächern zusammenfliessende Wasser ist zu Beginn des Regens meist durch Vogeldünger, Staub u. dgl. verunreinigt. Das in Cisternen aufbewahrte Wasser, welches namentlich an sumpfigen Küsten für alle häuslichen Zwecke verwendet wird, ist oft sehr unrein.

Von den Verunreinigungen der Atmosphäre sind namentlich Schwefligsäure, Chlor, Ammoniak und Salpeter beachtenswerth.

Schwefligsäure bez. Schwefelsäure entstammt namentlich den Steinkohlenfeuerungen. So enthielt nach Sendtner in München frisch gefallener Schnee in 1 k z. B. 7 mg Gesammtschwefelsäure, am folgenden Tage 17,6 mg, nach 10 Tagen 62,2 und nach 16 Tagen bereits 91,8 mg. Der Schnee nimmt also sehr rasch die in der Stadtluft vorhandene Schwefelsäure bez. Schwefligsäure auf; letztere geht bald in Schwefelsäure über. Frischer Schnee enthielt z. B. 3,1 mg SO_3 und 3,4 mg SO_2, 2 Tage alter Schnee 29,4 mg SO_3 und 1,6 mg SO_2. Dieser stark schwefelsäurehaltige Schnee ist für im Freien stehende Marmordenkmäler u. dgl. sehr verhängnissvoll. — Smith fand im Liter Regenwasser in Liverpool 35 mg, in Manchester 50 mg, in Newcastle on Tyne (Schwefelsäurefabr.) sogar 430 mg Schwefelsäure und zwar grösstentheils im freien Zustande.

Der Chlor- bez. Kochsalzgehalt des Regenwassers ist nur an den Küsten bedeutend.

Das Ammoniak im Regenwasser stammt wesentlich aus Fäulnissvorgängen, theils auch aus Feuerungsgasen bei mangelhafter Verbrennung. Gewöhnlich enthält das Regenwasser nur 0,5 bis 5 mg, zuweilen aber selbst 30 mg Ammoniak; Schnee enthält namentlich dann viel Ammoniak, wenn er längere Zeit am Boden gelegen hat.

Regenwasser enthält ferner 1 bis 10, zuweilen aber auch selbst 50 mg Salpetersäure, welche meist aus Zersetzungsvorgängen organischer Abfälle, theils auch durch elektrische Entladungen gebildet wird.

Quell- und Brunnenwasser. Das mit diesen Stoffen beladene Regenwasser dringt, soweit es nicht sofort wieder verdunstet, zum grössten Theile in den Boden, und tritt nach Aufnahme von Bestandtheilen der durchflossenen Bodenschichten als Quellwasser wieder zu Tage oder wird durch Brunnenanlagen künstlich gehoben.

Man unterscheidet in den Wässern meist gebundene Kohlensäure als diejenige, welche mit den vorhandenen Metallen einfache Carbonate, von der halbgebundenen, welche mit den Carbonaten Bicarbonate bildet und beim Kochen ausgetrieben wird, im Gegensatz zur freien Kohlensäure, welche im Wasser nur gelöst ist. In einigen Quellen, namentlich vulkanischer Gegenden (Eifel, Laacher See u. s. w.), findet sich die Kohlensäure in solchen Mengen, dass das Wasser derselben sein mehrfaches Volum gelöst enthält. Die gewöhnlichen Brunnen- und Quellwässer verdanken ihre Kohlensäure theils der Atmosphäre, zum grössten Theil aber den im Boden stattfindenden Fäulniss- und Verwesungsprocessen. Sie unterstützt die Zersetzung der Gesteine und bildet Bicarbonate von Calcium und Magnesium, weniger oft von Eisen, Natrium u. s. w., so dass gewöhnliche Quellwässer nur einen verhältnissmässig geringen Theil der Kohlensäure im freien Zustande enthalten. Brunnenwässer enthalten in der Regel keine freie Kohlensäure, wohl aber oft, wenn sie einem verunreinigten Boden entstammen, bedeutende Mengen von Calcium- und Magnesiumbicarbonat, haben somit eine grosse veränderliche Härte.

Die Mengen von Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure schwanken — je nach der Bodenbeschaffenheit — sehr bedeutend. Ebenso die Mengen der Zersetzungsproducte thierischer Abfallstoffe, welche meist in grosser Menge in den Boden dringen. Diese zerfallen dann bei mittlerer Temperatur und unter dem Einfluss niederer Organismen sehr rasch in noch wenig gekannte Zwischenproducte und bilden bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff Kohlensäure, Ammoniak, dann Salpetrigsäure und Salpetersäure. Die Phosphate, die Kalisalze, die stickstoffhaltigen organischen Stoffe und das Ammoniak werden von dem Boden grösstentheils zurückgehalten und den Pflanzenwurzeln zugeführt, die Chloride, Nitrate und Sulfate dagegen von dem Wasser den Quellen und Brunnen zugeleitet [1]).

Wenn einem nicht mit Pflanzen bestandenen Boden stickstoffhaltige organische Stoffe zugeführt werden, so wird bei hinreichendem Luftzutritt der Stickstoff der organischen Substanz

1) Vgl. Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung (Braunschweig, 1882); — Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

und das Ammoniak in Salpetrigsäure und diese in Salpetersäure übergeführt, welche von dem Bodenwasser aufgenommen und den Brunnen und Quellen zugeführt wird. Kann jedoch wegen mangelndem Luftzutritt keine hinreichende Oxydation der organischen Stoffe erfolgen, so werden, wenn die Absorptionskraft des Bodens erschöpft ist, von dem Wasser auch das Ammoniak und die in Fäulniss begriffenen organischen Stoffe selbst aufgenommen. Ein Wasser, welches entfernt von bewohnten Orten dem Boden entquillt, kann daher völlig frei von diesen Zersetzungsproducten thierischer Stoffe sein, andere enthalten nur Spuren, einige selbst mehrere Milligramm Salpetersäure, ohne dass eine Verunreinigung mit thierischen Abfällen nachweisbar wäre.

Wasser von Brunnen, welche im Grundwasser der Städte stehen und nur oder doch grösstentheils von den einsickernden Schmutzflüssigkeiten der Strassengossen, Abortsgruben und dergleichen gespeist werden, müssen diese Verunreinigung natürlich meist in erschreckendem Maasse zeigen. In diesen steigt der Gehalt an Schwefelsäure bis 1 g, an Ammoniak bis 100 mg, an organischen Stoffen bis etwa 1 g und an Chlor bis etwa 900 mg. Da letzteres wesentlich dem Kochsalzgehalt der menschlichen Abortstoffe entstammt, so gibt es, weil es nicht vom Boden zurückgehalten oder verändert wird, ein schätzbares Mittel zur Beurtheilung eines Brunnenwassers.

Die Zusammensetzung des Flusswassers ist natürlich sehr verschieden, da sie von der Beschaffenheit der Zuflüsse abhängt. — Meerwasser enthält vorwiegend Chlornatrium, dann Chlormagnesium, schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Magnesium; Kaliverbindungen finden sich nur in geringen Mengen. Kohlensaures Calcium ist ebenfalls nur wenig vorhanden, oft sogar nur in Spuren, in der Nähe der Küsten dagegen reichlicher; noch geringer ist der Gehalt an kohlensaurem Magnesium. Der Gesammtrückstand beträgt meist 3,3 bis 3,9 Proc. [1]).

Einfluss der Bestandtheile des Wassers auf die Verwendung. Trinkwasser [2]). Bekanntlich enthält der Körper eines erwachsenen, 70 k schweren Menschen etwa 40 k Wasser, wovon durch den Stoffwechsel täglich erhebliche Mengen ausgeschieden und somit durch Trinkwasser oder sonstige Getränke und wasserhaltige Speisen wieder ersetzt werden müssen. Die Beschaffenheit des Genusswassers muss somit auf das Wohlbefinden des Menschen von grossem Einfluss sein. Gutes Trinkwasser soll möglichst rein sein, jedenfalls keine Krankheitskeime enthalten. Da es leider selten möglich ist, die Krankheitskeime selbst nachzuweisen, so muss man sich auf die Forderung beschränken, dass das Wasser möglichst frei ist von Zersetzungsproducten thierischer Abfälle. Bei Beurtheilung eines für Genusszwecke bestimmten Wassers ist daher die Art der Gewinnung, die Umgebung der Quellen, des Brunnens u. dgl. zu berücksichtigen. Es ist z. B. keineswegs gleichgültig, ob die organischen Stoffe, auch die organischen Keime einem torfigen Boden oder einer Abortgrube entstammen. Werthvolle Anhaltspunkte gibt der Gehalt an Chlor, Ammoniak, Nitraten und Nitriten. Gutes Trinkwasser soll ferner nicht zu hart sein; die Temperatur desselben soll wenig schwanken.

Kesselspeisewasser [3]). Bei Beurtheilung eines Dampfkesselspeisewassers ist zu berücksichtigen, inwiefern dasselbe zerstörend auf die Kesselbleche einwirken und feste Absätze (Kesselstein) bilden kann. Während die Zerstörung der Kesselbleche von aussen auf die Einwirkung der Schwefligsäure und des überschüssigen Sauerstoffes der Rauchgase (Dingl. J. 232, 237) bei gleichzeitigem Vorhandensein von Feuchtigkeit zurückzuführen ist, sind die Ursachen der Zerstörungen der Dampfkessel auf der inneren Seite in den Bestandtheilen des Speisewassers zu suchen. — Chlormagnesium begünstigt namentlich die Zerstörung der Bleche; in Zuckerfabriken hat sich gezeigt, dass Zucker gefährlich für Kessel werden kann. Fetthaltiges Speise-

1) Die Gewinnung und Reinigung des Wassers wird ausführlich in Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig, 1878) besprochen.

2) Ausführlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

3) Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 209.

wasser soll nicht verwendet werden. — An der Bildung von Kesselstein ist besonders schwefelsaures Calcium, kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium betheiligt. Vom Verf. untersuchte Kesselsteine hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kalk (CaO)	44,38	34,13	36,43	44,32	38,20	40,07	46,27	49,54
Magnesia (MgO)	0,82	6,69	2,64	4,90	3,02	0,25	5,59	1,78
Eisenoxyd und Thonerde	2,24	5,28	1,67	2,10	0,52	Spur	2,44	1,48
Schwefelsäure (SO_3)	28,22	37,04	45,21	18,76	48,41	56,94	0,95	5,82
Kohlensäure (CO_2)	19,25	6,09	3,66	24,48	3,40	Spur	35,66	34,50
Kieselsäure	0,47	Spur	0,88	Spur	—	—	0,87	1,07
Wasser unter 120°	—	—	0,41	—	0,71	1,07	—	—
„ über 120°	3,68	7,90	3,04	2,31	3,50	0,68	2,47	1,06
Unlösliches	0,48	2,25	5,65	2,46	1,91	—	4,65	2,47
Also im Wesentlichen:								
Anhydrit ($CaSO_4$)	—	—	49,98	31,96	50,44	90,44	1,63	9,86
Calciumsulfat ($2CaSO_4 . H_2O$)	50,75	67,14	29,73	—	30,30	—	—	—
Gyps ($CaSO_4 . 2H_2O$)	—	—	—	—	4,27	8,60	—	—
Calciumcarbonat ($CaCO_3$)	44,25	14,65	8,30	55,65	8,20	—	81,45	81,10
Magnesiumhydrat	1,19	9,69	3,83	7,11	4,36	—	8,10	2,58

Das schwefelsaure Calcium scheidet sich also, je nach der herrschenden Temperatur und dem Salzgehalt des Wassers als Anhydrit oder mit Krystallwasser ab, Magnesia als Hydrat. Auch Calciumhydrat bildet feste Krusten, wenn z. B. bei der Wasserreinigung zu viel Kalkmilch verwendet wird.

Die Verhütung von Kesselstein, welcher die Wärmeübertragung erschwert, ist nur durch Reinigung des Wassers, bevor es in den Kessel eingeführt wird, sicher zu erreichen, was am besten in der S. 366 angegebenen Weise mit Soda geschieht. Ganz besonders ist aber vor den zahlreichen sogen. Kesselsteinmitteln zu warnen, welche sämmtlich auf Schwindel beruhen.

Wasser für Bierbrauereien. Wenn man auch vielleicht der Beschaffenheit des Wassers zuweilen einen zu grossen Einfluss auf die Güte des Bieres hat zuschreiben wollen, so können doch einige Bestandteile des Wassers ungünstig auf das Weichen der Gerste, auf den Sud- und Gährungsprocess einwirken.

Faulende organische Stoffe und die begleitenden Mikroorganismen im Wasser sind besonders zu fürchten. Als Weichwasser angewendet, wirken sie nachtheilig auf die Bestandtheile des Malzes ein, befördern namentlich die Schimmelbildungen und sonstige schädlichen Vorgänge auf der Tenne und gefährden, da sie beim Darren nur theilweise unschädlich gemacht werden, auch die Haltbarkeit des Malzes und unter Umständen den Maischvorgang. Inwiefern derartiges Wasser bei der Verwendung zum Einmaischen schädlich wirkt, hängt wohl wesentlich von den angewendeten Temperaturen ab, unappetitlich ist es jedenfalls; beim Kochen der Würze werden die Bakterien und Pilzkeime getödtet. Zum Spülen der Gefässe, zum Auffüllen, zum Waschen der Hefe u. dgl. verwendetes Wasser kann durch seinen Keimgehalt besonders gefährlich werden. Dass es zur Beurtheilung solchen Wassers nicht genügt, die entwickelungsfähigen Keime zu zählen, hat zuerst Hansen gezeigt. Von ihm ausgeführte vergleichende Versuche mit Koch'scher Nährgelatine (I) und gehopfter Würzegelatine (II) ergaben folgende Mengen entwickelungsfähiger Keime:

	I	II
1.	100	0
2.	222	0
3.	1000	7
4.	750	3
5.	1500	9

Um zu entscheiden, welche von den Bakterien das Bier angreifen und welche unschädlich sind, muss man also die Versuche mit denjenigen Organismen anstellen, welche sich wirklich in der Würze entwickelt haben.

Wie man Ammoniak und Salpetrigsäure im Trinkwasser verdächtig zu bezeichnen pflegt, so sollen solche Wässer auch zu Brauzwecken und besonders in der Mälzerei u. s. w. nur mit Vorsicht in äussersten Fällen benutzt werden. Eine Mälzerei, die nach Lintner's Untersuchung mit einem Wasser weichte, das diese Stoffe enthielt, hatte stets mit starker Schimmelbildung im Malze zu kämpfen; dieselbe verlor sich, als es möglich wurde, ein anderes, besseres Wasser zu diesem Zwecke verwenden zu können.

Ein grösserer Gehalt an Magnesia ist bedenklich. Ueber den Kalkgehalt sind die Angaben noch getheilt, doch steht fest, dass weiches Wasser den Quellprocess der Gerste rascher fertig bringt als hartes Wasser. Da aber weiches Wasser der Gerste mehr Extractivstoffe und Salze beim Weichen entzieht als kalkhaltiges, so ist bei ersterem grössere Vorsicht nöthig. Nach Griessmayer wird dem Gerstenkorn durch weiches Wasser mehr Phosphorsäure und phosphorsaures Kalium entzogen als durch hartes Wasser, das innerhalb des Kornes unlösliche Phosphorsäureverbindungen bildet, die dann später durch die Milchsäure der Maische wieder in Lösung kommen. Dagegen veranlasst hartes Wasser beim Weichen die Entstehung unlöslicher Proteïnkalkverbindungen, verringert somit die Ausbeute an löslichen eiweissartigen Stoffen. Immerhin ist ein Wasser mit mässigem Kalkgehalte für Mälzereien vortheilhaft.

Für den Sudprocess ist weiches Wasser vorzuziehen, wenngleich gypshaltiges die Klärung der Würze befördert.

Wasser für Spiritusbrennereien soll ebenfalls möglichst rein sein, dabei im Sommer möglichst kühl.

Wasser für Stärkefabriken soll frei sein von darin schwebenden Stoffen, wie organischen Ausscheidungen und Pflanzenresten (Schlammflocken), Eisen und Algen oder höheren Pilzen.

Für Zuckerfabriken kommen als Melasse bildend weniger die Chloride als die Sulfate und Alkalicarbonate in Betracht; besonders schädlich sind aber die Nitrate, da sie Zucker am Krystallisiren hindern. Des bedeutenden Dampfverbrauches wegen ist ausserdem das Verhalten des Wassers für die Dampfkessel der Zuckerfabriken von grosser Wichtigkeit.

Für Papierfabriken schadet namentlich ein Gehalt an Eisen, wegen Bildung von Rostflecken, Kalk und Magnesia beim Verdünnen der Harzseifelösung durch theilweise Zersetzung derselben.

Wasser für Gerbereien soll keine faulenden organischen Stoffe enthalten, da diese ein Verfallen des Leders bewirken.

Versuche von Eitner ergaben, dass die freie Kohlensäure (und in Folge dessen auch die Wässer, welche Bicarbonate enthalten) schwellend auf die Häute wirken. Dagegen schwellen die Chloride die Haut nicht; sie heben sogar die schwellende Wirkung der Säuren auf. Meerwasser ist daher für Gerbereizwecke nicht brauchbar. Als vorzüglich gute Schwellstoffe für Häute ergeben sich dagegen das schwefelsaure Calcium und Magnesium. Hieraus erklärt sich auch die vortheilhafte Wirkung eines vorsichtigen Zusatzes von Schwefelsäure zu einem Wasser, welches viel Bicarbonate enthält. Ferner werden in weichem Wasser die Felle im Allgemeinen schlank und dünn, was erwünscht ist, weil sich in diesem Zustand der fettige und schmutzige Inhalt löst und leicht entfernt werden kann; hartes Wasser hält den Fettstoff in der Erstarrung und löst sich derselbe, und im Zusammenhang damit der Schmutz, nur schwer. Ist man auf hartes Wasser angewiesen, so beachte man die folgenden Regeln: Dasjenige Wasser, welches dazu benutzt wird, dass die Felle darin wässern und schlank werden, d. h. verfallen sollen, also für die Narben- und Fleischfaçons, suche man vorher in eine gewisse Temperatur zu setzen, die nicht unter 12° heruntersinkt, wohl aber kann diese bis zu 22° aufwärts steigen. Der von den Fellen gelöste Leim fällt die Kalksalze des Wassers. (J. 1894, 147.)

Bei der Herstellung von Leim ist zu berücksichtigen, dass die Erschöpfung der dazu verwendeten Gerbereiabfälle mit weichem Wasser weit vollständiger ist als mit hartem. Ein mit hartem Wasser gekochter Leim löst sich ferner nach dem Trocknen nicht klar wieder auf.

Wasser für Bleichereien und Färbereien soll völlig klar und farblos sein; es darf namentlich kein Eisen enthalten.

Enthält ein Wasser so viel organische Stoffe, dass es davon deutlich gefärbt ist, so kann es in der Wollbleiche Veranlassung zu Flecken in der Waare geben. Besonders gefährlich ist aber die Verunreinigung des Wassers durch Eisenverbindungen. Zunächst veranlasst sie beim Behandeln der Wolle mit Soda die Befestigung von Eisenoxyd auf der Gewebsfaser oder auf derselben bei der Behandlung mit Seife die Bildung einer Eisenseife, welche sich nachher bei der gefärbten Waare in Form von Flecken bemerklich macht; schliesslich wirkt eisenhaltiges Wasser in der Flotte selbst nachtheilig auf den Farbton, so dass es nicht einmal für dunkle Schattirungen, selbst nicht für schwarze Töne zu gebrauchen ist. Nicht minder verderblich ist ein eisenhaltiges Wasser beim Färben und Drucken anderer Stoffe, sowie für Bleichereien durch Bildung sogenannter Rostflecke.

Harte Wässer ändern den Ton verschiedener Farben und wirken besonders schädlich durch Zersetzung der Seife.

Dass sich in der Türkischrothfärberei nur mit kalkhaltigem Wasser feurige Töne hervorbringen lassen, erkannte schon 1791 J. M. Haussmann. Nach Kielmeyer erhalten Cochenilleroth und Holzroth auf Wolle oder Baumwolle in hartem Wasser einen bläulichen Stich, der ihrer Lebhaftigkeit bedeutend schadet. Auch das echte alte Krapproth und Krapprosa, wie auch das moderne Alizarinroth und -Rosa entziehen sich dem Einflusse des kalkhaltigen Wassers nicht. Dagegen wird das sonst so unechte Corallinroth, auf Wolle oder Baumwolle befestigt, durch kalkhaltiges Wasser nicht verändert, wie auch Corallinroth auf Wolle der öfteren Behandlung mit schwacher Seifeflüssigkeit viel besser widersteht als Cochenilleroth. Der Einfluss des im Wasser enthaltenen kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia zeigt sich vornehmlich, wenn die ausgewundene feuchte Waare in der Warmhänge oder auf dem heissen Cylinder getrocknet wird. Hier wirken die im feuchten Gewebe mit dem Wasser zurückgebliebenen kohlensauren Verbindungen auf das Roth ein, indem sie, wie ein schwaches Alkali, dasselbe bläulich nüanciren und damit verdüstern. Es ist deshalb eine wohlbegründete Vorsicht, derartige Waare, möglichst gut ausgewunden, auf der kalten Lufthänge zu trocknen. Uebrigens haben die auch im lufttrockenen Gewebe zurückbleibenden Carbonate späterhin, wenn dasselbe heiss gepresst oder kalandrirt oder durch heissen Appret über die Trockentrommeln geführt wird, immer noch Gelegenheit, auf die Farbe zu wirken. Gibt man den fertig gefärbten Wollstoffen nach dem Waschen und Auswinden, vor dem Trocknen, einige Umgänge durch ein mit Essigsäure ganz schwach angesäuertes Wasserbad, oder fügt man bei Baumwollstoffen der Appretmasse eine geringe, durch Versuche zu ermittelnde Menge Essigsäure oder Alaunlösung hinzu, so dürfte dieses Mittel den Einfluss der Erdalkalien auf fertiges Roth genügend unschädlich machen. Einige Fabriken pflegen die gefärbten Rosastücke sogar nach dem Appretiren auf der Lufthänge zu trocknen — ein Verfahren, welches sowohl für den Appret als für Rosa vortheilhaft ist, welches jedoch nur in den Sommermonaten möglich, für den Grossbetrieb überhaupt nicht durchführbar ist.

Erheblicher sind die Schwierigkeiten, welche die veränderliche Härte des Wassers in der Farbflotte hauptsächlich der Baumwollfärberei mit sich bringt, obgleich man es hier mit einer nur verhältnissmässig geringen Wassermenge zu thun hat. Nach den Untersuchungen Rosenstiehl's ist für die Krapp- und Garancinefärberei, wie für das Färben mit künstlichem Alizarin ein bestimmter Kalkgehalt des Wassers, ungefähr wie die Mühlhauser Doller, welche 50 mg kohlensaures Calcium enthält, sogar erforderlich. Das Alizarin und das Purpurin soll im Wasser der Farbkufe so viel natürlichen kohlensauren Kalk oder essigsauren Kalk vorfinden, dass sich unter allen Umständen Monocalciumalizarat oder der demselben entsprechende Purpurinkalklack bilden kann, wenngleich die Bildung des letzteren nicht unbedingt nöthig, aber immerhin für die Echtheit und Lebhaftigkeit der aus der Flotte hervorgehenden Farbe von Vortheil ist.

Ulrich zeigte, dass Diphenylfarbstoffe, Alkaliblau, Echtviolett, Echtroth, Bordeauxfarbstoffe u. a. durch kalkreiches Wasser sehr ungünstig beeinflusst werden. Nach Scheurer kann chloraluminiumhaltiges Wasser sehr schädlich sein (J. 1890, 1120).

Bei der Reinigung der Wolle und Gewebe sind Kalk und Magnesia nicht nur dadurch schädlich, dass sie einen Theil der Seife unwirksam machen (s. u.), sondern auch dadurch, dass sich die gebildete Kalkseife nur schwer wieder von der Faser entfernen lässt und nachher bei der Aufnahme des Mordant oder des Farbstoffes eine Reihe von Unregelmässigkeiten hervorruft. Beim Waschen der Wolle mit Soda oder Urin sind Kalk und Magnesia weniger schädlich, da sich die auf der Gewebsfaser niedergeschlagenen Carbonate leichter entfernen lassen.

Bemerkenswerth ist auch der Einfluss der Wasserbestandtheile bei der Herstellung der Rohseide. Es wird allgemein angenommen, dass der Seidenfaden, wie er von der Seidenraupe erzeugt wird, mit einem Firniss oder Gummi überzogen sei, der sich in kochendem Seifenwasser auflöst. Bei dieser Behandlung lösen sich aber nach L. Gabba und O. Textor zu-

gleich die färbenden Bestandtheile des Seidenfadens auf. Cocons verlieren beim wiederholten Abkochen mit Seife 22,26 Proc., Rohseide 20,14 Proc., so dass beim Abwickeln der Coconfäden in heissem Wasser 2,12 Proc. organische Stoffe verloren gehen. Gerade diese sind es aber, die der Rohseide Ansehen, Farbe und Stärke geben und daher in der Rohseide zurückbleiben sollten. Um das Abwickeln der Cocons zu ermöglichen, muss das natürliche Gummi zwar erweicht, aber nicht gelöst werden, da es die einzelnen Coconfäden zusammenkleben soll, um nach dem Erhärten dem Rohseidenfaden seine Festigkeit zu geben. Die Stärke der Seide nimmt genau im Verhältniss des Verlustes an löslichen Stoffen ab, während die Elasticität nur in untergeordneter Weise davon abhängt. Die in den weichen Wässern ersponnenen Seiden sind weniger ansehnlich, weniger schön in Farbe und weniger kräftig als jene, welche mit den härteren Wässern dargestellt werden. Der Grund liegt eben darin, dass die löslichen Stoffe von den weichen Wässern leichter als von den harten aufgelöst und damit der Seide entzogen werden, während sie derselben doch gerade erhalten bleiben sollten. Dagegen geben die Seiden, welche in kalk- und alkalireichen Wässern ersponnen werden, die schönsten Producte, so dass der Rohseidenproducent der Verwendung der harten Wässer den Vorzug gibt. Für den Stofffabrikanten und namentlich für die Färber sind aber die mit hartem Wasser ersponnenen Seiden nicht die vortheilhaftesten, denn solche Seiden enthalten immer etwas Kalk mechanisch eingeschlossen. Da wo Kalktheilchen auf dem Seidenfaden haften, wird der Farbstoff des Färbebades weniger leicht aufgenommen und die Seide in Folge dessen streifig erscheinen, ein Umstand, der namentlich für die nicht beschwerten Seiden von grösster Wichtigkeit ist. Für helle Farben wird also der Färber den Seiden den Vorzug geben, welche in weichen Wässern gesponnen werden [1]).

Wasser zum Hausgebrauch. Beim Gebrauch von Seife, sei es in der Technik oder im Haushalt, ist der Gehalt des Wassers an Kalk und Magnesia von der grössten Bedeutung.

Bekanntlich löst sich Seife im kalten Wasser nicht klar auf, sie wird in einen löslichen, mehr alkalihaltigen und einen selbst in Alkohol unlöslichen saueren Theil zerlegt; nach Fricke hatten dieselben bei einem Versuche mit einer guten Kernseife folgende Zusammensetzung:

	Seife	Unlöslicher Theil	Löslicher Theil
Fettsäuren	89,55	91,36	86,51
Natron	10,45	8,64	13,49

Der unlösliche Theil enthielt vorwiegend Palmitinsäure, der lösliche Oelsäure. Der unlösliche Theil scheint, im kalten Wasser wenigstens, völlig wirkungslos zu sein, der lösliche bildet beim Schütteln in reinem Wasser Schaum, dessen zahllose Bläschen beim Waschen den Schmutz aufnehmen und von dem zu reinigenden Gegenstande entfernen. Diese Wirkung kann aber erst dann eintreten, wenn das Seifenwasser schäumt, und das ist wieder erst dann möglich, wenn die vorhandenen Kalk- und Magnesiasalze als unlösliche, schmierige, fettsaure Verbindungen ausgeschieden sind. Bei dieser Zersetzung werden 31 Th. Natron und 47 Th. Kali durch 28 Th. Kalk oder 20 Th. Magnesia ersetzt, so dass 1 Härtegrad etwa 120 mg gute Kernseife vernichtet, oder 1 *l* eines Wassers von 25° Härte 3 g Seife, 1 cbm dieses Wassers demnach 3 k Seife. Es ist aber nicht nur der directe Verlust an Seife, der hier in Frage kommt, die gebildeten Kalk- und Magnesiaseifen verstopfen beim Waschen die Poren unserer Haut, setzen sich in die Fasern der gewaschenen Stoffe, namentlich der Wolle fest, die in Folge dessen beim Trocknen ihre Weichheit verlieren und übelriechend werden. Ein kalk- und magnesiahaltiges Wasser sollte daher vor Anwendung der Seife sowohl beim Walken der Tuche, Decken u. dgl. wie auch bei der Hauswäsche mit der erforderlichen Menge Soda auf 80 bis 100° erwärmt, dann von dem gebildeten Niederschlage abgegossen werden. Durch dieselbe Behandlung werden auch die Eisen- und Manganverbindungen entfernt, welche ebenfalls Seife zersetzen, ausserdem aber noch höchst unangenehme Flecke geben.

Dass Gemüse in einem Wasser, welches viel Kalk und Magnesia enthält, nicht weich kochen, sondern mehr oder weniger hart bleiben, ist schon seit mehr als 100 Jahren bekannt und hat offenbar Veranlassung gegeben, solches Wasser „hart" zu nennen. Nach den Versuchen von Ritthausen bildet sich in hartem Wasser in Erbsen eine Verbindung von Legumin mit Kalk oder Magnesia, die beim Kochen hornartig erhärtet. Auch beim Kochen der übrigen Gemüse und des Fleisches machen sich ähnliche unangenehme Wirkungen des harten Wassers geltend.

---

1) Anforderungen an ein zu technischen Zwecken bestimmtes Wasser ausführlich in F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

Dass ferner mit einem weichen Wasser ein viel besserer Thee und Kaffee hergestellt werden kann als mit einem harten, ist bekannt.

Das zum Brotbacken verwendete Wasser darf keine faulenden Stoffe enthalten, da diese die Gährung stören. Ein in der Nähe Hannovers längere Jahre zum Backen verwendetes Bachwasser gab einen völlig unbrauchbaren Teig, als es durch das Abwasser einer Zuckerfabrik verunreinigt war.

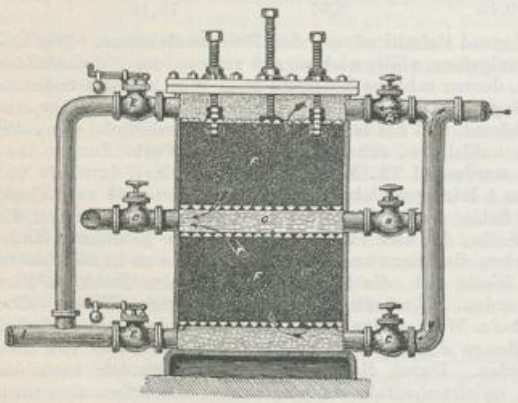
Pettenkofer und Harz weisen auf die Möglichkeit einer Infection unserer Wohnungen durch schlechtes Wasser beim Aufwaschen der Fussböden u. s. w. hin; es soll also auch dieses Wasser nicht durch faulende organische Stoffe verunreinigt sein.

Auch beim Bau unserer Häuser ist die Beschaffenheit des verwendeten Wassers von Einfluss. Bekanntlich zeigen Ziegelsteine nicht selten weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschläge. Die weissen Anflüge bestehen aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Natrium, aus Chlornatrium oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten waren, meist aber auch durch das beim Bauen verwendete Wasser zugeführt sind. Die grünen Ausschläge auf hellfarbigen Steinen sind meist Algenbildungen, die schwarzen, wie an der Berliner Synagoge beobachtet, Pilze, welche sich nur da ansetzen, wo die Steine Auswitterungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium zeigen. Bei feuchtem Wetter zerfliessen die löslichen der genannten Salze, machen die Mauern feucht und fleckig, efflorescíren bei trocknem Wetter, lockern durch Ausdehnung beim Krystallisiren den Bewurf und blättern ihn ab. Noch bedenklicher sind Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche, einmal in eine Wand gelangt, kaum wieder herauszubringen sind. Die Zimmerdecken werden leichter grau, weil der Staub besser haftet, die Tapeten fleckig.

Reinigung. Der Gebrauch trübes Wasser zu filtriren in der irrigen Meinung, dass klares Wasser nun auch rein sei, war schon Plinius bekannt. Man filtrirt durch Wolle, Badeschwämme, Zellstoff, Eisenschwamm, poröse Thoncylinder, Asbest (Mikromembranfilter), sog. plastische Kohle u. dgl.

Als Beispiel derartiger kleinerer Filter möge das von Glover angegebene Hochdruckfilter angeführt werden. Das durch die Hähne *A* und *C* (Fig. 308) eintretende Wasser geht von dem ringförmigen Raume *G* aus durch die Filterschichte *F* in das Siebrohr *G*, um durch *D* abzufliessen. Um den abgesetzten Schlamm zu entfernen, lässt man kurze Zeit durch Schliessen der Hähne *A* und *C* und Oeffnen von *B* das Wasser in umgekehrter Richtung gehen, so dass der Schmutz durch seitliche Oeffnung abfliesst.

Fig. 308.

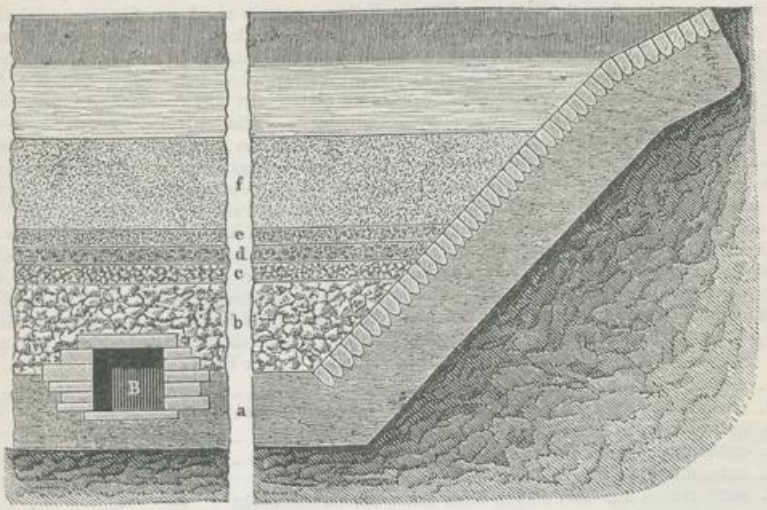


Für die Beurtheilung dieser Filter ist zu berücksichtigen, dass die im Wasser enthaltenen Fäulnissstoffe bei der Filtration nur dadurch verringert werden können, dass diese Stoffe absorbirt oder oxydirt werden. Die Absorptionsfähigkeit der Filterstoffe ist aber mit Ausnahme der Knochenkohle nur gering, eine Oxydation, wie sie im Boden stattfindet, ist nur bei reichlichem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes möglich. Bleibt jedoch die Filterschicht fortwährend mit Wasser bedeckt oder sind die Filter geschlossen, so kann nur der im Wasser selbst gelöste Sauerstoff auf die organischen Stoffe übertragen werden, also immerhin nur eine beschränkte Menge.

Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit einer häufigen Lüftung und Reinigung sämmtlicher Hausfilter; geschieht diese nicht, so muss das Wasser früher oder später durch solche Filter verschlechtert werden, statt verbessert. Es sind ferner alle Filter mit organischen Stoffen, wie Baumwolle, Filz, Wolle, Schwämmen, da diese die Fäulniss begünstigen, nicht zu empfehlen. Die erst neuerdings aufgestellte Forderung, die organischen Keime aus dem Wasser zu entfernen, wird von keinem Filter dauernd erfüllt; die Leistungsfähigkeit derselben ist dabei sehr gering.

Zum Filtriren des zur Versorgung ganzer Städte erforderlichen Wassers dienen grosse Sandfilter. Fig. 309 zeigt den Durchschnitt eines Wasserfilters. Der Boden der Filter besteht z. B. aus einer 60 cm dicken Lage Thonschlag *a*, die Umfassungen

Fig. 309.



derselben sind mit 20 cm dicken Steinen trocken gepflastert. Die direct auf den Thonschlag gelegten Filterstoffe bestehen aus 75 cm grossen kantigen Bruchsteinen *b*, 15 cm kleineren Steinen *c*, 15 cm grobem Kies *d*, 15 cm feinem Kies *e* und 75 cm Sand *f*. Halb im Thonschlag, halb in der Lage von grossen Steinen liegen zwei Kanäle *B* von 75 cm Breite und 60 cm Höhe zum Sammeln des filtrirten Wassers. Die Sandoberfläche eines jeden Filters ist 61 m lang und 31 m breit; die Wasserhöhe beträgt 60 cm.

Die Filtrirgeschwindigkeit schwankt bei den vorhandenen Sandfiltern zwischen 1,4 und 10 m in 24 Stunden; offenbar beansprucht jedes Wasser zur Erreichung einer guten Filtration für einen bestimmten Sand eine besondere Filtrirgeschwindigkeit. So sind unter sonst gleichen Verhältnissen für 1 qm Filtrirfläche 3,5 cbm Themsewasser, aber nur 1,7 cbm Elbwasser in 24 Stunden zu filtriren, weil dieses weit mehr fein vertheilten Schmutz enthält. Das trübe Wasser tritt bei einer richtigen Filtration mit so geringer Geschwindigkeit durch den Sand, dass jedes der feinen Schmutztheilchen, obgleich es weit kleiner als die Zwischenräume der Sandkörner ist, Gelegenheit findet, an einem der Sandkörner haften zu bleiben. Je feiner und zahlreicher daher die Schmutztheilchen eines Wassers sind, um so feiner muss der Sand und namentlich um so langsamer muss die Filtrirgeschwindigkeit sein. Die beste Korngrösse des Sandes ist 0,5 bis 1 mm und zwar ist der Filtersand um so besser, je gleichmässiger das Korn ist. Ein Sand, der viel feineres Korn enthält, ist nicht wohl zu gebrauchen, da derselbe durch den Druck des Wassers leicht fest und schwer durchlässig wird.

Für die Erhaltung eines Filters ist es erforderlich, dass die suspendirten Theilchen in der obersten Filterschicht zurückbleiben und nicht in die tieferen Schichten eindringen. Dieses geschieht namentlich leicht in der ersten Zeit nach der Reinigung, weil dann die Sandoberfläche locker ist. Die auf dem Filter herrschende Druckhöhe sollte daher bei einem gereinigten Filter sehr gering sein; hat sich erst eine Haut auf dem Filter gebildet, so kann der Druck bis 1 m steigen; stärkerer Druck hat leicht einen Durchbruch zur Folge.

Ist die Leistung des Filters zu gering geworden, so wird dasselbe trocken gelegt, die obere Schicht von 1 cm Dicke abgehoben und gewaschen. Namentlich im Sommer bildet sich oft auf dem Filter eine kaum 1 mm dicke Schicht, die fast nur aus Diatomeen (Pleurosigma,

Synedra u. s. w.) besteht und wegen ihrer Schwerdurchlässigkeit eine Reinigung des Filters nöthig macht.

Die Wirkung dieser Sandfiltration beschränkt sich auf theilweise Oxydation der gelösten organischen Stoffe und auf Abscheidung der schwebenden Stoffe; von letzteren sollen namentlich auch die Bakterien und Pilzkeime, besonders die Krankheitskeime, zurückgehalten werden. Bei der Sandfiltration werden die Bakterienschwärme durch ganz reinen Sand in ihrer Vorwärtsbewegung nur zuerst ein wenig gehemmt, kommen alsdann aber um so dichter zum Vorschein, so dass das filtrirte Wasser oft mehr Keime enthält als das unfiltrirte. Die Mangelhaftigkeit der Leistungen verliert sich langsam. Besser wirken gleich von Anfang an nicht sterilisirte Sande, und unter diesen wieder verdienen diejenigen den Vorzug, welche schon längere Zeit in einem der grossen Behälter an der Filtration Theil genommen hatten. Aeusserlich war an solchem Sande bemerkenswerth, dass er sich nicht mehr scharf, sondern schmierig anfühlte. Unter dem Mikroskop gab sich zu erkennen, dass die einzelnen Körnchen mehr oder weniger vollständig von einer schmutzig erscheinenden Hülle umgeben waren, welche durch Erhitzen leicht zerstört wurde und neben organischer Substanz auch ein wenig Eisenoxyd enthielt. Dass dieser Ueberzug zum grössten Theile sich durch Anhängen von Bakterien bez. deren Keimen gebildet hatte, stellte sich bei der bakterioskopischen Prüfung als unzweifelhaft heraus. Wurde aus irgend einem Filter eine Sandprobe entnommen, mit sterilisirtem Wasser tüchtig abgespült und das Spülwasser nachher untersucht, so enthielt dasselbe immer ungeheure Mengen von Keimen. Die ganze Sandschicht war also von demselben reichlich inficirt. Nur die Vertheilung war keine gleichmässige; sie nahm von der oberen Grenze gegen die untere hin zuerst rasch, dann immer langsamer ab. Als Beispiel folgt der Befund aus einem der grossen Sandfilter nach $1^1/_2$jähriger Betriebsdauer. Die Dicke der übrig gebliebenen Sandschicht betrug noch 30 cm. Bei der Reinigung des Filters wurden gefunden in 1 k Sand:

1. entnommen aus einem der Schmutzhaufen	5028	Millionen	Keime,
2. entnommen an der Oberfläche des gereinigten Filters .	734	„	„
3. entnommen in 10 cm Tiefe unter der Oberfläche . .	190	„	„
4. entnommen in 20 cm Tiefe unter der Oberfläche . .	150	„	„
5. entnommen in 30 cm Tiefe unter der Oberfläche . .	92	„	„
6. entnommen aus dem feinen Kies unter der Sandschicht	68	„	„

Der bei der Filtration des Spreewassers auf der Sandoberfläche zurückbleibende Rückstand ist vermöge seiner eigenartigen Zusammensetzung aus vorwiegend organischen Stoffen als ein Nährboden zu betrachten, in welchem durch die eingelagerten Keime ein nach Maassgabe der Temperatur geregelter Fäulnissprocess unterhalten wird. Die nächste Folge davon ist eine sehr starke Vermehrung der Mikroorganismen. Viele derselben sind mit Eigenbewegung, andere wieder mit der Eigenschaft ausgestattet, ein wasserreiches Nährmittel zu verflüssigen. Sie vermögen daher selbständig ihren Zusammenhang mit der Schmutzdecke zu lösen und dieselbe in grossen Schwärmen wieder zu verlassen. Von nun ab steht dem weiteren Vordringen der Keime nichts mehr im Wege. Der sterile Sand kann ihnen kein Halt gebieten, an seinen glatten Körnchen bleibt nichts hängen, und so erklärt sich die anfänglich so räthselhafte Erscheinung, dass beim Filtriren durch sterilen Sand das Spreewasser lange Zeit hindurch statt einer Verminderung sogar eine Bereicherung an Mikroorganismen erfuhr, auf eine ziemlich einfache Weise. Auf das durch starke Erhitzung völlig steril gemachte Probefilter wurde, nachdem vorher die Ausfüllung des Porenvolumens mit sterilem Wasser stattgefunden hatte, Spreewasser gebracht und dessen Filtration nach eintägigem Ablagern begonnen. Es wurden gefunden entwickelungsfähige Keime:

	vor der Filtration	nach der Filtration		vor der Filtration	nach der Filtration
am 2. Tage	13 500	97 900	am 12. Tage	1320	29 900
„ 6. „	13 860	205 000	„ 16. „	1803	4 928
„ 10. „	3 120	17 825	„ 22. „	1120	2 356

Vorgänge dieser Art können sich, nachdem die Verschleimung des Sandes stattgefunden, nicht mehr wiederholen. Sobald Mikroorganismen ihren Herd, die Schmutzdecke verlassen haben, gerathen sie in Zonen, welche wegen der überall vorhandenen Aufhängepunkte schwer für sie durchlässig sind. Sie vermögen deshalb, von Ausnahmen abgesehen, nicht allzu tief in den Sand einzudringen und sammeln sich in den obersten Partien in grosser Menge an, wobei sie für weitere Nachzügler einen vortrefflichen Fang bilden. Darnach gewinnt die Frage nach der zulässigen Filtrirgeschwindigkeit Bedeutung: man darf den Wasserstrom nicht so stark anwachsen lassen, dass er im Stande sei, von dem unteren Sande grössere Mengen von Keimen abzuspülen. Besteht man auf möglichster Keimfreiheit, so dürfen die Filtrirgeschwindigkeiten 30 mm in der Stunde selten übersteigen. Neuere Versuche haben festgestellt, dass

ein Theil der pathogenen Bakterien bez. der Krankheitskeime durch die Filter hindurchgehen [1]). Wo daher kein unverdächtiges Quell- und Tiefbrunnenwasser zur Verfügung steht, ist es vorzuziehen, das Wasser — auch das filtrirte — vor dem Genuss zu kochen.

Wichtig ist neuerdings die Abscheidung des Eisens aus dem Ferrobicarbonat haltigen Grundwasser, welches für technische Zwecke oder Wasserversorgungsanlagen verwendet werden soll. Wie Fig. 310 zeigt, lässt man das Wasser durch eine Brause auf eine Koksschicht fallen, wo sich durch Sauerstoffaufnahme Eisenhydrat ausscheidet, welches durch das Sandfilter zurückgehalten wird (J. 1898, 450).

Chemische Fällung [2]). Zur Reinigung des für technische Zwecke bestimmten Wassers (vgl. S. 358) sind folgende Verfahren zu empfehlen.

Beim Erhitzen von Wasser werden die Bicarbonate von Calcium und Magnesium zersetzt, es entweicht die sog. halbgebundene Kohlensäure, kohlensaures Calcium und Magnesium fallen aus; nur etwa 35 mg Calciumcarbonat und 100 mg Magnesiumcarbonat bleiben in Lösung. Die sog. veränderliche Härte des Wassers wird also meist bedeutend ermässigt. Bewegung beschleunigt die Abscheidung. Enthält das Wasser Eisen (als Ferrobicarbonat), so wird dieses als Ferrihydrat abgeschieden.

Steht, wie dieses in den meisten Fabriken der Fall ist, Dampf zur Verfügung, so ist es vortheilhaft, diesen mit dem Wasser in unmittelbare Berührung zu bringen,

Fig. 310.

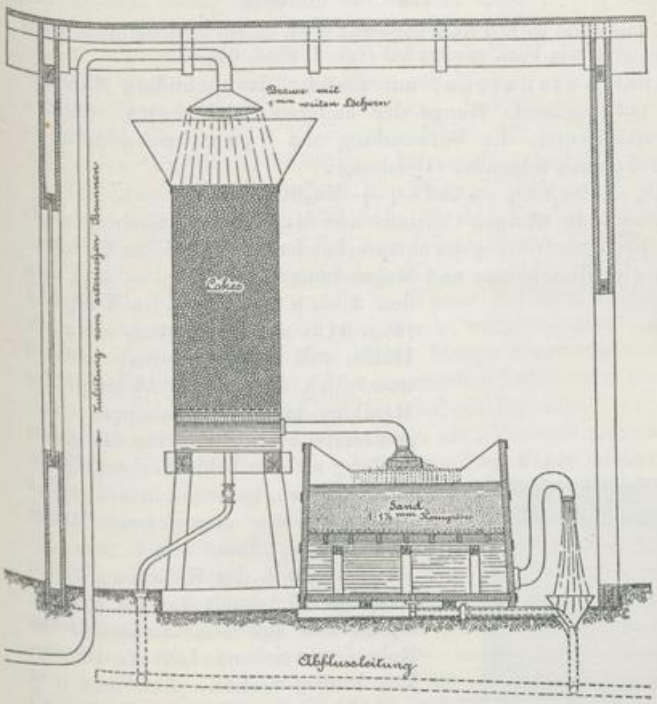
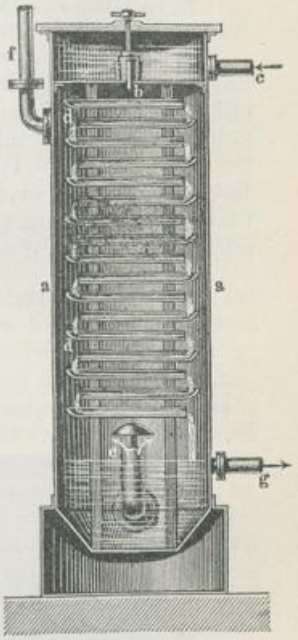


Fig. 311.



wie dieses z. B. Fig. 311 zeigt. Der Dampf tritt durch Rohr *e* ein, der etwa nicht verflüssigte entweicht durch Rohr *f*. Das aus dem Rohr *c* eintretende Wasser fliesst

1) Ausführlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl. (Berlin, 1900).
2) Vgl. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 221.

bei entsprechender Stellung des Hahnes *b* über die Teller *d* entsprechend gereinigt durch *g* ab.

Derselbe Erfolg wird erzielt durch Zusatz von Kalkmilch:

$$H_2Ca(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Gleichzeitig werden aber auch die Magnesiumverbindungen zersetzt unter Ausscheidung von Magnesiumhydrat.

Ein Brunnenwasser, welches zum Speisen des Dampfkessels und zum Bierbrauen verwendet werden musste, wurde durch den Abdampf einer kleinen Maschine auf 40° bis 50° vorgewärmt, dann in einem offenen 6 cbm fassenden Kasten mit der durch einige Vorversuche bestimmten Menge zu einem steifen Brei gelöschten Kalk durch Umrühren gut gemischt und nach dem bald erfolgten Absetzen des Niederschlages gebraucht. Die vom Verf. ausgeführte Analyse dieses Wassers ergab vor (I) und nach der Reinigung (II) im Liter folgende Bestandtheile:

	I	II
Chlor	152 mg	153 mg
Schwefelsäure	216	208
Salpetersäure	71	70
Salpetrige Säure	Spur	Spur
Ammoniak	fast 0	0
Organische Stoffe	51	28
Kalk	322	172
Magnesia	45	7
Davon durch Kochen fällbar		
Kalk	176	Spur

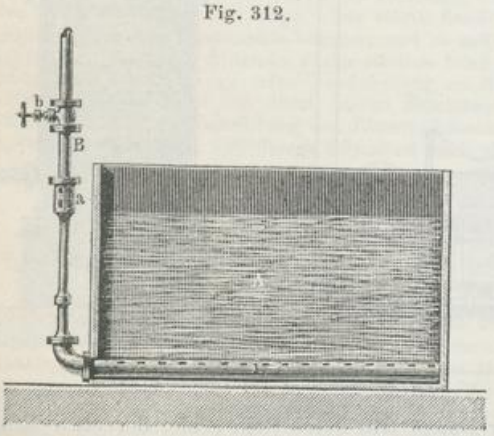
Es ist darauf zu achten, dass nicht zu viel Kalk zugesetzt wird, da ein derartig behandeltes Wasser z. B. bösen Kesselstein gibt, wie Verf. gezeigt hat (vgl. J. 1885, 942).

In gleichem Sinne wirkt Aetznatron, nur zersetzt das gebildete Natriumcarbonat gleichzeitig eine entsprechende Menge der anderen Calciumsalze. In den meisten Fällen ist aber vortheilhafter die Verwendung von Soda. Schwefelsaures Calcium zersetzt sich mit Soda nach folgender Gleichung:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

In ähnlicher Weise werden auch die übrigen Calcium- und Magnesiumverbindungen als Carbonate gefällt unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden leicht löslichen Natriumsalze. Enthält das Wasser viel Bicarbonate und Magnesiumverbindungen, so lässt man den 2 bis 8 cbm fassenden Kasten *A* (Fig. 312) aus Kesselblech etwa zur Hälfte voll Wasser laufen, welches womöglich durch den Abdampf der Maschine in einem Vorwärmer vorgewärmt ist, fügt die für die ganze Fällung erforderliche Menge gelöschten Kalk (am bequemsten als steifen Brei) und die abgewogene Menge Soda hinzu; dann öffnet man das Dampfventil *b* des Körting'schen Gebläses *B*, damit die bei *a* angesogene und aus dem durchlöcherten Rohr *i* entweichende Luft die Flüssigkeit kräftig mischt. Nun lässt man auch das übrige Wasser zulaufen und stellt nach etwa 5 Minuten das Gebläse ab. Die vollständige Klärung des Wassers erfolgt dann innerhalb 10 bis 20 Minuten; war das Wasser nicht vorgewärmt, so sind 30 bis 40 Minuten erforderlich. Die Klärung wird etwas beschleu-

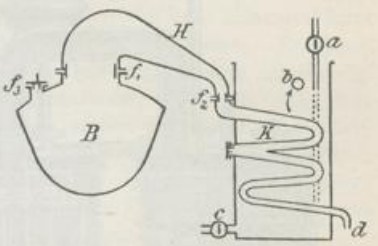
Fig. 312.



nigt, wenn im Kasten stets ein Theil des Niederschlages von früheren Fällungen zurückbleibt. Das gereinigte Wasser soll gutes rothes Lackmuspapier nach etwa 20 Secunden bläuen und mit Oxalsäure höchstens eine schwache Trübung geben. Es ist dann nicht nur zum Speisen der Dampfkessel, sondern auch zum Waschen, Kochen, für Bierbrauereien und andere technische Verwendungen vollkommen brauchbar, ein Vorzug, den die übrigen Reinigungsverfahren nicht haben.

Destillation[1]). Die Reinigung des Wassers durch Destillation ist für chemische Arbeiten und für die Wasserversorgung der Schiffe besonders wichtig. In kleinerem Maassstabe verwendet man zur Herstellung von wirklich reinem Wasser einen gewöhnlichen Destillirapparat mit kupferner, gut verzinnter Blase B (Fig. 313), zinnernen Helm H und ebensolcher Kühlschlange K; die Verbindungsflanschen f_1, f_2 und das Verschlussstück f_3 der Füllöffnung werden aufeinander passend geschliffen, und es wird beim Gebrauche des Apparates keinerlei Dichtung zwischen dieselben gebracht. Blase, Helm und Kühlschlange werden innen nie mechanisch gereinigt und mit den Händen angegriffen. Hierdurch wird die Einführung von Fett und anderen Substanzen vermieden, während sich der Apparat immer im Laufe der Zeit mit einer feinen, der Einwirkung von Wasser und Wasserdampf widerstehenden Schicht belegt. Soll destillirt werden, so wird die Blase mit Wasser ausgespült und mit Wasser beschickt. Das Wasser aus dem Kühlgefäss wird bei c vollständig abgelassen. Nun wird gefeuert, bis der Dampf aus der Kühlschlange etwa 5 Minuten lang bei d abströmt. Daraufhin lässt man nach Abschluss des Hahnes e das Kühlwasser durch Oeffnen des Hahnes a ein-, und in üblicher Weise bei b abfliessen. Das Kühlwasser soll nahe an dem Punkte eintreten, wo die Kühlschlange das Kühlgefäss verlässt. Bei dem Durchströmen von Wasserdampf werden in Helm und Kühlschlange die organischen Keime getödtet und gleichzeitig von der inneren Fläche dieser Apparattheile die im Wasser löslichen Theile gelöst und mit allfälligen Staubablagerungen u. dgl. mechanisch weggewaschen. Während das Wasser gut siedet, lässt man bei f eine kleine Menge übermangansaures Kali ein und beginnt die eigentliche Destillation. Die organischen Substanzen werden hierbei bis zu Kohlensäure oxydirt. Von dem Destillat wird ein Bruchtheil, der noch flüchtige Ammoniaksalze und Kohlensäure enthalten kann, als „Vorlauf" getrennt aufgefangen. Nunmehr wird das Hauptproduct bei sehr schwachem Feuer abdestillirt. Der Rest, welcher bei richtiger Dosirung des Hypermanganates eine eben noch erkennbare rosenrothe Färbung haben soll, ist wegzugiessen. (J. prakt. 60, 580.)

Fig. 313.



Um Meerwasser für den Schiffsgebrauch durch Destillation zu reinigen, ist zu berücksichtigen, dass dazu nur möglichst wenig Brennstoff verwandt werden darf, dass der Apparat einen möglichst kleinen Raum einnimmt und dass das erhaltene Wasser durch Entfernung des sog. Blasengeschmacks einigermaassen schmackhaft gemacht werden

1) Siedepunkte des Wassers bei verschiedenen Barometerständen in Normalgraden, die Quecksilberhöhen auf 0°, Dichte 13,5959, 45° geogr. Breite reducirt:

Barometerst.	Siedepunkt	Barometerst.	Siedepunkt	Barometerst.	Siedepunkt
680 mm	96,924°	720 mm	98,498°	760 mm	100,00°
690	97,325	730	98,880	770	100,365
700	97,721	740	99,258	780	100,726
710	98,112	750	99,631	790	101,083

muss. Die Schiffe der deutschen Kriegsmarine wurden mit Destillirapparaten versehen, welche der Besatzung entsprechend in drei Grössen angefertigt wurden und täglich 1,25 bis 5 cbm destillirtes Wasser lieferten. Wie die beiden rechtwinklig zu einander gedachten senkrechten Schnitte Fig. 314 und 315 zeigen, besteht derselbe aus zwei 0,4 m weiten Cylindern *A* und *B*. Der in einem besonderen Kessel erzeugte Heizdampf tritt durch das Rohr *d* in das von dem zu destillirenden Wasser umgebene Rohr-

Fig. 314.

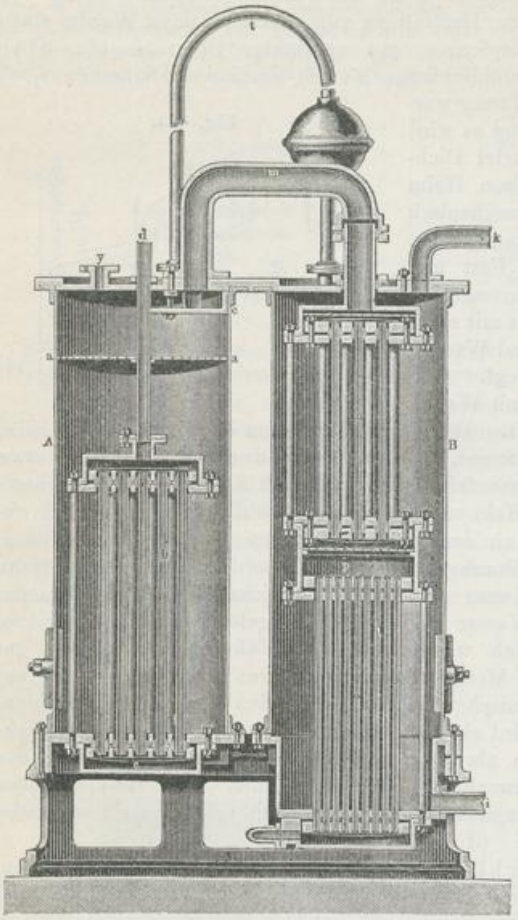
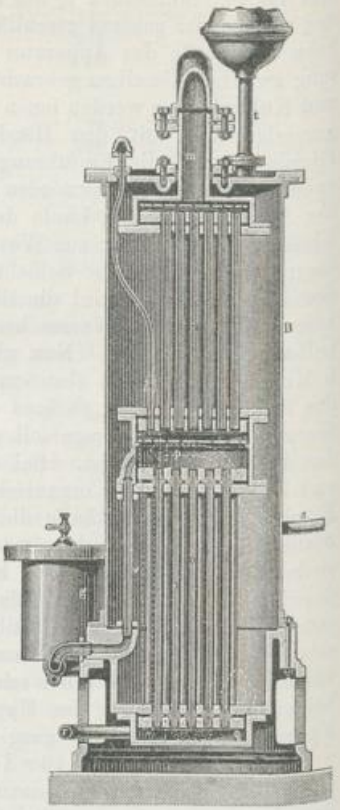


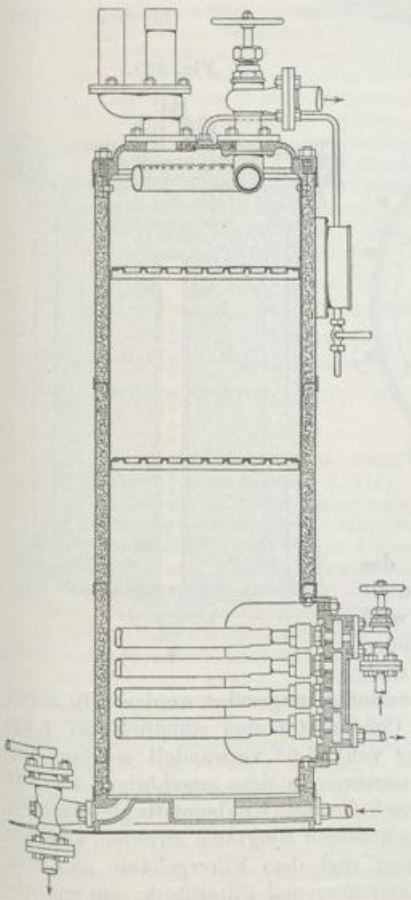
Fig. 315.



netz *b* des Cylinders *A*. Das gebildete Condensationswasser sammelt sich in dem Behälter *e* und fliesst von hier, nach entsprechender Zurückhaltung des Dampfes, in das Gefäss *g*, aus welchem dasselbe, wenn es heiss gebraucht werden soll, durch einen Hahn abgelassen wird, während das übrige durch das Rohr *v* zum Kühler *o* fliesst. Der mittels Wasserstandsglases zu beobachtende Stand des zu destillirenden Wassers, welches im Kühlgefäss *B* vorgewärmt durch das Rohr *l* zufliesst, wird so geregelt, dass der gebildete Wasserdampf zur Abscheidung des etwa mitgerissenen Seewassers zunächst durch die kupferne Siebplatte *a* streichen, dann gegen die Platte *c* stossen muss, bevor er durch

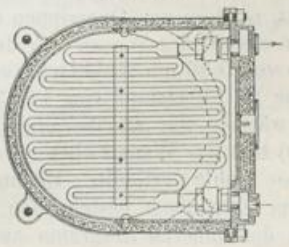
das Rohr *m* in den Röhrenkühler *n* gelangt. Das hier verdichtete Wasser fliesst zur weiteren Kühlung gemeinschaftlich mit dem durch das Rohr *v* zugeführten Condensationswasser von *p* aus durch den Röhrenkühler *o*, um entweder aus dem Rohr *r* direct abgelassen oder durch *s* zu einem mit Thierkohle gefüllten einfachen Filter geleitet zu werden. Das erforderliche Kühlwasser tritt durch das Rohr *i* ein und fliesst durch *k* wieder ab, nachdem der zum Destilliren erforderliche Theil durch ein Rohr abgeführt wurde. Die aus dem Kühlwasser beim Erwärmen entweichende Luft wird durch das Rohr *t* in den Dampfraum des Destillirapparates geleitet, damit sie sich in dem aus dem hier entwickelten Dampfe verdichteten Wasser löst und dasselbe schmackhaft macht. Durch den Rohransatz *y* lässt man ausserdem den Retourdampf der Dampfpumpe eintreten, um auch diesen für die Wiedergewinnung auszunutzen. Ehe das so erhaltene destillirte Wasser in die Trinkwasserkasten abfloss, musste es noch ein mit Knochenkohle gefülltes Filter durchströmen. War es aus dem Dampfe der Hauptkessel gewonnen, so hatte es häufig einen leicht süsslichen, faden Geschmack, der von dem Mineralöl herrührte, womit die dampfführenden Theile der Maschine geschmiert werden. Die hieraus entstehenden Oeldämpfe gehen mit in die Maschinencondensatoren, schlagen sich dort ebenfalls nieder, treten mit dem Speisewasser in die Kessel, verdampfen hier zum Theil wieder und gelangen in den Destillirapparat und in das gewonnene Trinkwasser, das trotz der Filtration noch Spuren davon enthält.

Fig. 316.



Diesen Uebelstand kann man bei den neuen Destillirapparaten von Pape & Henneberg (Fig. 316 und 317) vermeiden. Dampf aus einem der Hauptkessel durchströmt eine kupferne Heizschlange und bringt das sie umgebende reine Seewasser zum Verdampfen. Das in den Heizröhren aus dem Kesseldampfe entstehende Condenswasser wird wieder zum Speisen der Kessel gebraucht und fliesst deshalb in die Speisewassercisterne ab. Der aus dem Seewasser gebildete Dampf wird in einen eigenartigen Oberflächencondensator und dann in ein Filter geleitet. Der Condensator (Fig. 318 u. 319 S. 370) besteht aus einer Anzahl flacher Elemente, welche durch eine Mittelwand getrennt, oben und unten spiralförmig angeordnete Kammern enthalten. Zwischen die einzelnen

Fig. 317.



Elemente werden dünne verzinnte Kupferscheiben mit Papierdichtung gelegt. Das von unten zugeführte Kühlwasser geht vom Umfange bis zur Mitte der unteren Spiralkammer des untersten Elementes, steigt dort durch eine Oeffnung in der trennenden Kupferplatte in die untere Kammer des zweiten Elementes, die es von der Mitte nach dem Umfange hin durchfliesst, steigt durch den hier befindlichen Kanal in die untere Kammer des dritten Elementes, bis es endlich am Umfange der obersten Kammer austritt. Den entgegengesetzten Weg macht der oben einströmende Dampf; er durcheilt die oberen Kammern der Elemente und gibt hierbei seine

Fig. 318.

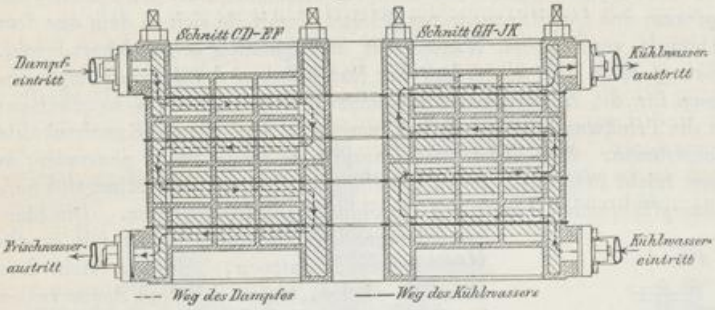


Fig. 319.

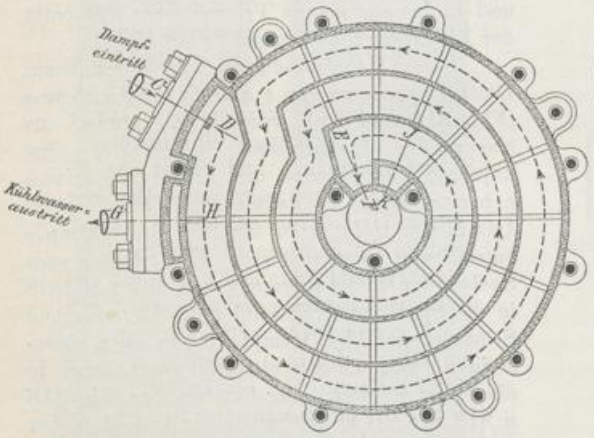
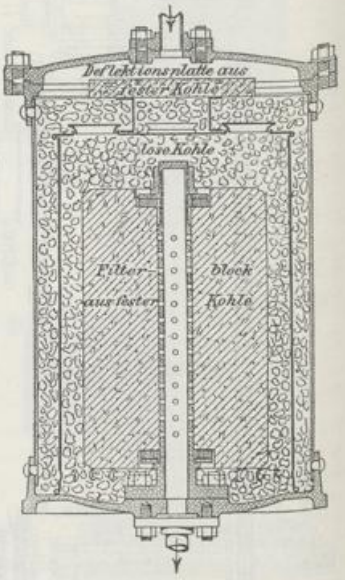


Fig. 320.



Wärme durch die dünnen Kupferplatten an das darüber befindliche Kühlwasser ab, bis er unten als Wasser herauskommt. Diese Wärmeabgabe wird besonders dadurch begünstigt, dass die Kammerboden nicht glatt, sondern von Querrippen durchzogen sind, von denen sowohl das Wasser wie der Dampf beständig umgerührt werden. In einem 4 Platten von 0,56 qm Kühlfläche enthaltenden Condensator sind stündlich auf 1 qm Kühlfläche 270 k Dampf von 116,3° in Wasser von 13,6° verwandelt worden, das nur 2,9° wärmer war als das eintretende Kühlwasser. In dem zugehörigen Filter (Fig. 320) tritt das Wasser oben ein und wird durch die feste Kohlenplatte gleichmässig auf die lose Kohle vertheilt. Es durchfliesst den äusseren Ringraum zwischen dem aus emaillirtem Eisenblech bestehenden Einsatzgefässe und dem Filtergehäuse und tritt darauf in den inneren Ringraum zwischen Einsatzgefäss und Filterblock, um endlich,

nachdem es von der losen Kohle vorgereinigt ist, auch den festen Kohlenblock zu durchdringen. (J. 1898.)

Wasserleitungsröhren[1]). Gute Wasserleitungsröhren müssen sich chemisch und physikalisch möglichst indifferent verhalten. Namentlich darf das Röhrenmaterial dem durchfliessenden Wasser keine schädlichen (giftige Metalle) oder unangenehmen Eigenschaften (Eisen, faulendes Holz) ertheilen und soll weder von diesem noch von der Bodenfeuchtigkeit und anderen äusseren Einflüssen angegriffen und zerstört werden. Wünschenswerth ist eine geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Röhrenmaterials, um von dem durchfliessenden Wasser im Sommer die Wärme, im Winter die Kälte möglichst abzuhalten. Wasserleitungsröhren müssen ferner vollkommen dicht sein und hinreichende Festigkeit gegen inneren und äusseren Druck besitzen.

Holzröhren ertheilen dem Wasser leicht einen unangenehmen Geschmack und sind wenig haltbar.

Röhren aus endlosem Papier, welches in Steinkohlentheer oder Asphalt getränkt ist, sollen sich bewähren, sind aber bis jetzt sehr wenig in Gebrauch.

Thonröhren sind überall da zu empfehlen, wo die Röhren keine Erschütterungen und keinen grossen Druck auszuhalten haben.

Gusseiserne Rohre müssen heiss getheert werden, da sie sonst durch Rostbildungen bis zur Unbrauchbarkeit verengt oder aber zerfressen werden können. Verzinkte Eisenrohre halten sich bei vielen Wässern recht gut, Chloride begünstigen die Lösung des Zinks.

Zinnröhren sind gut aber theuer; man verwendet daher für Hausleitungen in der Regel

Bleirohre. Schon die alten Römer verwendeten Bleirohre, machten aber auch die Erfahrung, dass Blei vom Wasser zuweilen angegriffen wurde. Bleirohre sind vor der Berührung mit Kalk- oder Cementmörtel zu schützen, da sie hierdurch zerstört werden. Das durchgeleitete Wasser löst Blei, wenn es freie Kohlensäure oder Ammoniak enthält; Chloride, Nitrate, organische Stoffe begünstigen die Lösung des Bleies, kohlensaures Calcium verhindert die Lösung. Zuweilen wird das Blei von dem Wasser anfangs angegriffen, bald bildet sich aber eine unlösliche Schicht, welche das Blei vor weiteren Angriffen schützt. In der Regel ist die Verwendung der Bleirohre ganz unbedenklich; die Entscheidung, ob Bleirohre angewendet werden dürfen, sollte aber stets nur auf Grund der Wasseranalyse gefällt werden.

Künstliches Mineralwasser[2]). Die Darstellung desselben geschieht allgemein durch Sättigen des mit den betreffenden Stoffen versetzten Wassers mit Kohlensäure unter Druck in bestimmten Apparaten und Auffüllen des fertigen Mineralwassers auf sofort luftdicht verschlossene Flaschen. Die Kohlensäure wird entweder mittels Pumpen in den Apparat eingepresst (Pumpenapparate) oder aber man entwickelt die

---

1) J. 1884, 1076; 1885, 934; 1887, 415 u. 1127; 1888, 569; 1889, 518; Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 311.

2) Da sämmtliche in der Natur vorkommende Quellwässer Mineralstoffe enthalten, so sind sie auch streng genommen alle als Mineralwasser anzusehen. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man jedoch mit diesem Namen nur diejenigen Quellwässer, welchen man heilkräftigende Wirkungen auf den menschlichen Organismus zuschreibt, sei es in Folge der höheren Temperatur, oder der gelösten Bestandtheile. Haben die Mineralwässer eine höhere Temperatur, als der mittleren Jahrestemperatur entspricht, z. B. Aachen, Carlsbad, so nennt man sie Thermen, enthalten sie Schwefelwasserstoff oder Sulfide, so werden sie als Schwefelwässer, sind sie reich an Kohlensäure, als Säuerlinge bezeichnet. Ein stark magnesiahaltiges Wasser nennt man auch Bitterwasser, eisenhaltiges Stahlwasser, natriumbicarbonathaltiges alkalisches Mineralwasser u. s. w.

Der Gedanke, Mineralwasser künstlich zu erzeugen, wird Thurneisser (1560) zugeschrieben; ein einigermaassen brauchbares Product war aber erst dann zu erreichen, nachdem Venel (1750) den Vorschlag machte, in verschlossenen Gefässen Soda und Salzsäure zu mischen, um so eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung zu erhalten. Pristley schlug 1772 vor, Wasser direct mit Kohlensäure zu sättigen und 1774 veröffentlichte Bergmann bereits Vorschriften zur künstlichen Herstellung des Mineralwassers von Selters und Pyrmont auf Grund entsprechender Analysen; er zeigte bereits, dass der erfrischende Geschmack der Säuerlinge von dem darin gelösten „mephitischen Gas“ (Kohlensäure) herrühre. Vgl. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 340; Hirsch und Siedler: Fabrikation der Mineralwässer (Braunschweig, 1897).

Kohlensäure in verschlossenen Gefässen, so dass sie durch ihren eigenen Druck eingepresst wird (Selbstentwickler); neuerdings verwendet man vortheilhaft flüssige Kohlensäure (J. 1885, 947).

Von den zur Herstellung künstlicher Mineralwässer erforderlichen Stoffen steht das Wasser in erster Linie. Für Wässer, die zu Heilzwecken bestimmt sind, ist selbstverständlich nur destillirtes Wasser zu verwenden, während für die, lediglich Genusszwecken dienenden Brausewässer ausser destillirtem Wasser ausschliesslich ein tadelloses Trinkwasser verwendet werden darf. Hoffentlich wird dem Unfuge, dass unwissende oder gewissenlose Mineralwasserfabrikanten für diese Wässer das ihnen am bequemsten zugängliche, oft auch noch so stark verunreinigte Brunnen- oder Flusswasser nehmen, durch entsprechende Strafgesetze gesteuert, da neuerdings nachgewiesen ist, dass die Spaltpilze des sog. Selters selbst noch nach 7 Monaten entwickelungsfähig sind (J. 1887, 1131).

Die Kohlensäure muss rein sein. Nach der Gleichung:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2$$

geben 84 g Magnesit und 98 g Schwefelsäure, 120 g schwefelsaures Magnesium oder 246 g Bittersalz und 44 g oder 22,3 *l* Kohlensäure. Dieselbe Menge Kohlensäure wird erhalten aus 100 g reinem Marmor oder reiner Kreide, während von Dolomit, je nach der Zusammensetzung desselben, etwa 90 bis 95 g erforderlich sind. Bei der Wahl dieser Carbonate ist zu berücksichtigen, dass Magnesit die beste Kohlensäure liefert, Marmor bisweilen, Dolomit häufig, Kreide aber stets organische Stoffe enthalten, welche der Kohlensäure einen unangenehmen Geruch und Geschmack ertheilen, der nur schwer, zuweilen gar nicht völlig durch übermangansaures Kalium und Kohle zu entfernen ist. Ferner geht die Kohlensäureentwickelung aus Magnesit und Schwefelsäure am gleichmässigsten vor sich, Kreide und Marmor müssen fein gepulvert sein und gut umgerührt werden, wenn die Zersetzung mit Schwefelsäure einigermaassen vollständig sein soll. Auch erfordert Magnesit nur einen Steigraum von 50 bis 60 Proc., Kreide aber von gut 75 Proc. des Gesammtinhaltes des Entwicklers.

Bei der Wahl der Säure ist darauf zu sehen, dass dieselbe frei ist von Arsen, dass die Schwefelsäure weder Schwefligsäure noch Stickoxyde enthält. Salzsäure ist oft theurer als Schwefelsäure, gibt allerdings mit Kohle und Marmor eine bequemere Entwickelung, aber beim Mischen mit Wasser nicht die gewünschte Wärme.

Es lösen sich im Wasser bei nachfolgenden Drucken und Temperaturen etwa folgende Mengen Kohlensäure:

	3 bis 8°	10 bis 15°	16 bis 20°
0 Atm. Ueberdruck . .	$1^1/_4$	1	1
1 „ „ . .	$2^1/_2$	2	$1^3/_4$
2 „ „ . .	$3^1/_2$	3	$2^3/_4$
3 „ „ . .	$4^1/_4$	$3^3/_4$	$3^1/_3$
4 „ „ . .	$4^3/_4$	$4^1/_4$	$3^3/_4$
5 „ „ . .	$5^1/_4$	$4^2/_3$	$4^1/_8$

Alle kohlensäurehaltigen Getränke dürfen weder mit Blei noch mit nicht gut verzinntem Kupfer in Berührung kommen, da sie sonst erhebliche Mengen dieser giftigen Metalle lösen.

Abwasser. Die Beseitigung der Abwässer macht den Fabriken chemischer Producte oft grosse Schwierigkeiten, weil (oft irrthümlich) angenommen wird, dass gerade diese die öffentlichen Wasserläufe verunreinigen. Eine kurze Besprechung dieser Frage ist daher hier wohl am Platze [1]).

Die Verunreinigung der Wasserläufe wird besonders veranlasst durch die Abfälle des menschlichen Haushaltes, sowie durch Gewerbe und Fabriken.

Menschliche Abfälle: Die jährliche Entleerung von 1000 Personen beträgt im Durchschnitt:

	Fäces		Urin	
	Menge	Werth	Menge	Werth
Gesammtmenge	33 166 k	— Mk.	428 290 k	— Mk.
Darin Stickstoff	489 „	586,8 „	3482 „	4178,4 „
Phosphate	687 „	103,1 „	1725 „	258,8 „
		689,9 Mk.		4437,2 Mk.

1) Ausführlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der Abwässer, 3. Aufl. (Berlin, 1900.)

Somit stellt sich unter Hinzurechnung des Kalis und unter Berücksichtigung, dass die Harnbestandtheile etwas werthvoller sind als die der festen Ausscheidungen, der theoretische Werth der Fäces von 1000 Personen auf rund 700 Mk., der des Harns auf 4500 Mk.

Trotz dieses hohen theoretischen Düngerwerthes der menschlichen Abfallstoffe ist ihr praktischer Werth meist negativ, d. h. besonders die Bewohner der Städte müssen den diese Stoffe abholenden Landleuten oder Unternehmern erheblich zuzahlen. Ganz aussichtslos ist die Verarbeitung der Abortstoffe zu Poudrette o. dgl., da die Verarbeitungskosten den Werth der erhaltenen Producte übersteigen.

Das steigende Bedürfniss nach Reinlichkeit und die öffentliche Gesundheitspflege drängen zweifellos zum Schwemmsystem, da nur dieses alle schädlichen und belästigenden Abfälle des menschlichen Stoffwechsels rasch und sicher aus der Nähe der Wohnungen entfernt. Dieses kann um so mehr geschehen, als die durch irgend ein Abfuhrsystem gesammelten Stoffe doch nur einen sehr kleinen Theil der von dem menschlichen Haushalt gelieferten Schmutzwässer ausmachen. Zahlreiche Analysen ergeben dementsprechend, dass das Kanalwasser aus Städten mit sog. Abfuhr ebenso unrein ist als beim Schwemmsystem, dass somit beide die Flussläufe stark verunreinigen können.

Die Reinigung dieser Schmutzwässer durch Zusatz von Kalk, Thonerde u. dgl. verursacht lediglich Kosten, da der erhaltene Schlamm werthlos ist. Das einzige gute Reinigungsverfahren, welches gleichzeitig die düngenden Bestandtheile zum grossen Theil nutzbar macht, ist die Berieselung. Die beste und grösste derartiger Anlagen ist die der Stadt Berlin. Analysen des Kanalwassers ergaben im J. 1889/90:

	I	II	II	III	IV	V	VI
Suspendirt:							
Trockenrückstand	865	1866	1283	918	925	6883	925
Glühverlust	542	1063	874	762	673	4466	673
Phosphorsäure	25	36	12	10	15	9	15
Gelöst:							
Trockenrückstand	1007	1058	971	1346	1265	1198	1482
Glühverlust desselben	311	349	286	263	377	405	430
Uebermangansaures Kali erford.	281	307	291	354	458	408	569
Ammoniak / Organisch gebundener Ammoniak	96	137	116	129	90	140	163
Salpetrigsäure	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersäure	0	Spur	0	0	0	Spur	0
Schwefelsäure	50	30	84	119	168	45	60
Phosphorsäure	21	37	37	27	22	34	33
Chlor	244	261	198	191	233	195	385
Kali	54	91	59	71	66	74	87
Natron	239	412	230	399	210	256	323

Im Mittel ergeben sich an düngenden Bestandtheilen im Liter:

	1888/89	1889/90
Phosphorsäure	42 mg	48 mg
Kali	68	71
Ammoniak	131	124

Zu berücksichtigen ist, dass der Stickstoff der suspendirten Stoffe gar nicht, der der gelösten nicht völlig bestimmt ist. Legt man aber diese Zahlen zu Grunde, so wurden im Jahre mit dem Abwasser auf die Rieselgüter geschafft (abgerundet):

	Menge	Werth
Ammoniak	6150 t	9 000 000 Mk.
Phosphorsäure	2500	700 000
Kali	3500	1 300 000
		11 000 000 Mk.

Die Untersuchung der Drainwässer von Wiesen ergab (mg in Liter):

	Falkenberg		Osdorf		Gross-beeren	Osdorf
Trockenrückstand	1090	1346	1017	1441	722	1241
Glühverlust desselben . .	108	234	139	243	130	151
Uebermangans. Kali erford.	19	42	27	22	33	32
Ammoniak	0,9	6,4	0,8	0,4	0,9	0,8
Organisch geb. Ammoniak .	0,6	0,8	0,4	Sp.	0,3	0,4
Salpetrigsäure	4	5	0	0	0	7
Salpetersäure	88	228	180	231	81	146
Phosphorsäure	3	4	2	4	3	Sp.
Chlor	186	223	206	278	189	301
Kali	—	—	—	—	19	—

Die suspendirten Stoffe werden völlig entfernt, die organischen faulenden Stoffe und Ammoniak werden theils oxydirt, theils, wie auch Phosphorsäure und Kali, von dem Boden zurückgehalten und den Pflanzen zugänglich gemacht. Die Ernten sind dementsprechend sehr reich.

Verunreinigung des Wassers durch Gewerbe und Fabriken. Abwasser von Steinkohlengruben enthält neben Kohlenschlamm oft Kochsalz, ferner Eisensulfat und zuweilen freie Säure durch Oxydation von eingesprengtem Schwefelkies; andere Grubenwässer je nach den vorhandenen Erzen schwefelsaures Zink, Kupfer u. dgl. Die Kaliindustrie liefert besonders grosse Mengen Chlormagnesiumlaugen, welche bis jetzt noch grösstentheils in die Flussläufe gelangen. Beschaffenheit und Menge der flüssigen Abfälle chemischer Fabriken wechseln natürlich sehr nach Art des Betriebes. Falls sie keine wesentlichen Mengen Gifte (besonders Arsen) enthalten, verunreinigen sie die Flussläufe viel weniger als die städtischen Kanalwässer. Stets ist zu berücksichtigen, dass Industrieabwässer — abgesehen von Schlachthäusern und Gerbereien, auch Lumpenpapierfabriken (Milzbrand) — keine Krankheitskeime enthalten können, somit von Aerzten überhaupt nur auf Grund des Gutachtens eines sachverständigen Chemikers beurtheilt werden können [1]).

Eis [2]). Eis, bez. Kälte ist unentbehrlich für Bierbrauereien, Paraffinfabriken, zur Herstellung von Azofarbstoffen, von Glaubersalz aus Mutterlaugen der Meersalinen und Stassfurter Salze und vielen anderen Anlagen. Das natürliche Eis ist meist stark mit Bakterien durchsetzt, und besonders das trübe Eis sehr unrein (J. 1895, 531); es sollte daher möglichst durch künstliches Eis oder Kälte ersetzt werden.

Wir kennen im Wesentlichen zwei Vorgänge, die mit Wärmebindung verbunden sind, und zwar Veränderung des Aggregatzustandes und Vergrösserung des Volums. Hiernach kann man auf folgende drei Arten Kälte erzeugen:

1. Durch Verflüssigen eines festen Körpers mittels einer Flüssigkeit (Lösen von Salzen) oder eines anderen festen Körpers (Kochsalz mit Schnee), also mittels sogen. Eismischungen [3]).

1) Besonders ausführlich in F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

2) Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 14; — G. Behrend: Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen (Halle, 1888); — H. Lorenz: Neuere Kühlmaschinen (München, 1899).

3) Um für besondere Zwecke tiefe Temperaturen zu erzeugen, sind oft die Mischungen von Schnee mit verdünnten Säuren vortheilhaft. So gibt nach Witz ein Gemisch von 250 g lockerem Schnee mit 250 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. auf 0° abgekühlt in kaum 1 Minute eine Temperatur von — 37,5°. 1 k Salpetersäure von der Zusammensetzung $HNO_3 . 1^1/_2 H_2O$ (60proc. N_2O_5)

2. Durch Ueberführung eines flüssigen Körpers (Aether, Ammoniak u. dgl.) in den gasförmigen Aggregatzustand.

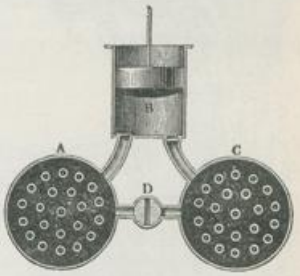
3. Durch Ausdehnung gepresster Luft (Kaltluftmaschinen).

Für die chemische Industrie können nur die beiden letzteren Verfahren in Frage kommen.

Verdunstungseismaschinen. Der Siedepunkt der Flüssigkeiten ist abhängig vom Druck, der auf denselben lastet; wird dieser vermindert, so sinkt auch die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht. Führt man keine Wärme von aussen zu, so muss die zum Vergasen erforderliche Wärmemenge der Flüssigkeit selbst entzogen werden, die Temperatur derselben um so tiefer fallen, je geringer der Druck und je niedriger der Siedepunkt der Flüssigkeit ist.

Besonders wichtig sind die Maschinen mit flüssigem Ammoniak, Schwefligsäure und Kohlensäure [1]). Die hierfür verwendeten Maschinen bestehen, wie in Fig. 321 schematisch dargestellt, wesentlich aus dem Verdampfer *A*, in welchem die betreffende Flüssigkeit verdunstet und die dazu erforderliche Wärme der in den Röhren kreisenden Chlormagnesiumlösung entzieht. Die Pumpe *B* saugt das Gas an, presst es in den Kühler *C*, in welchem es wieder verflüssigt wird und die dabei freiwerdende Wärme auf das Kühlwasser überträgt. Hahn *D* regelt den Rückfluss zum Verdampfer *A*.

Fig. 321.



Als Beispiel möge die Maschine von Pictet beschrieben werden, welche ein Gemisch von Schwefligsäure und Kohlensäure verwendet. Von dem Cylinder *a* (Fig. 322 S. 376) der Dampfmaschine aus wird unmittelbar die Druckpumpe getrieben. Auf jedem Deckel derselben befinden sich zwei Saugventile und zwei Druckventile *d*. Die Saugventile sowohl wie die Druckventile der beiden Seiten sind je untereinander durch ein Rohr verbunden. Oberhalb eines jeden dieser beiden Verbindungsrohre ist ein Ventil V_1, V_2 angebracht, welches vollständig luftdicht geschlossen werden kann. Das für den Kühlmantel des Druckcylinders und der durchbohrten Kolbenstange erforderliche Wasser wird durch Gummischläuche *g* zu- und abgeführt. Der Kühler *C* (Refrigerator) besteht aus zwei eisernen Behältern und den Schlangen. Erstere sind so ineinander gestellt, dass sie eine Wand und den Boden gemeinsam haben. Die Schlangen aus Eisen oder Kupfer ohne Naht laufen sämmtlich oben und unten je in ein grosses horizontales Rohr h_1 und h_2 aus, welche untereinander wieder durch zwei senkrechte Rohre h_3 und h_4 verbunden sind. Die vom Condensator kommende Flüssigkeit wird durch das Rohr *r* in den Refrigerator unten eingeführt, erfüllt das untere horizontale Rohr, einen Theil der senkrechten und der Schlangenrohre und wird oben in Gasform vermittels der Thätigkeit der Druckpumpe durch das Rohr r_1 wieder abgesogen. Das Ventil V_3 und der Eingangshahn V_4 gestatten die

von 0° gibt beim Mischen mit dem doppelten Gewicht Schnee eine Wärmeabsorption von 122 w und eine Temperaturerniedrigung von — 56°.

Noch tiefere Temperaturen erhält man mit verdünnter Schwefelsäure und Schnee. Faudel erhielt, als er die 65proc. Schwefelsäure durch ein Kühlrohr innerhalb einer Schneesäule aufsteigen und oben auffliessen liess, eine Temperatur von — 60°.

1) Wasser, welches bei 0° eine 4,6 mm Quecksilber entsprechende Spannung hat, kühlt somit nur im fast völligen Vacuum bis auf 0°. Trotzdem hat man selbst grosse Eismaschinen gebaut, in denen das Wasser durch rasche Verdunstung gefriert. Um diese zu erzielen, wird aus den betreffenden Behältern die Luft möglichst abgesaugt, dann werden die sich bildenden Wasserdämpfe durch concentrirte Schwefelsäure gebunden (J. 1883, 1032).

dichte Absperrung des ganzen Schlangensystems. Das das letztere umfliessende Salzwasser wird durch eine Schraube e in Bewegung erhalten. Das Salzwasser, welches durch die in den Schlangen vor sich gehende Kälteentwickelung abgekühlt wird, wird durch besondere Leitungen in die Gähr- und Lagerkeller geführt und kehrt, um mehrere Grade erwärmt, wieder in den Kühler zurück. Zwischen die Schlangen können eiserne Zellen f gehängt werden, in denen man Wasser gefrieren lässt. In dem Raume zwischen den beiden Behältern befindet sich Süsswasser F, welches zum Theil in Form von Eis (G) die äussere Oberfläche des inneren Behälters bedeckt. Dieses kalte Süsswasser dient zum Kreisen in den Bierkühlern und Gährbottichen. Der Verdichter (Condensator) D besteht ebenfalls aus einem eisernen Behälter und einem Schlangensystem. Die parallelen Schlangen münden gleichfalls oben und unten in wagrechte Sammelröhren h_5, h_6. Die zusammengedrückten Gase treten durch das Rohr r_2 in den Verdichter ein und verflüssigen sich hier. Die Flüssigkeit sammelt sich am Boden des Rohres h_7 und steigt in dem bis auf den Grund dieses grossen Rohres reichenden engeren Rohre r in die Höhe. Dieses Rohr führt die Flüssigkeit durch den Regulator E hindurch nach dem Kühler. Durch das Ventil V_5 und den Hahn V_6 sind die Condensatorschlangen vollkommen dicht abzuschliessen. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr i unten in den Verdichter ein, bespült alle Schlangenreihen und fliesst oben durch ein durchlöchertes Sammelrohr K wieder ab. Der Regulator ist in das Rohr eingeschaltet, welches die flüchtige Flüssigkeit, nachdem sie verflüssigt ist, aus dem Verdichter nach dem Kühler führt. Die an diesem Haupthahne befindlichen beiden Nebenhähne V_7 und V_8 ermöglichen es, die Flüssigkeit in die Apparate einzuführen und sie aus der Maschine herauszuziehen. —

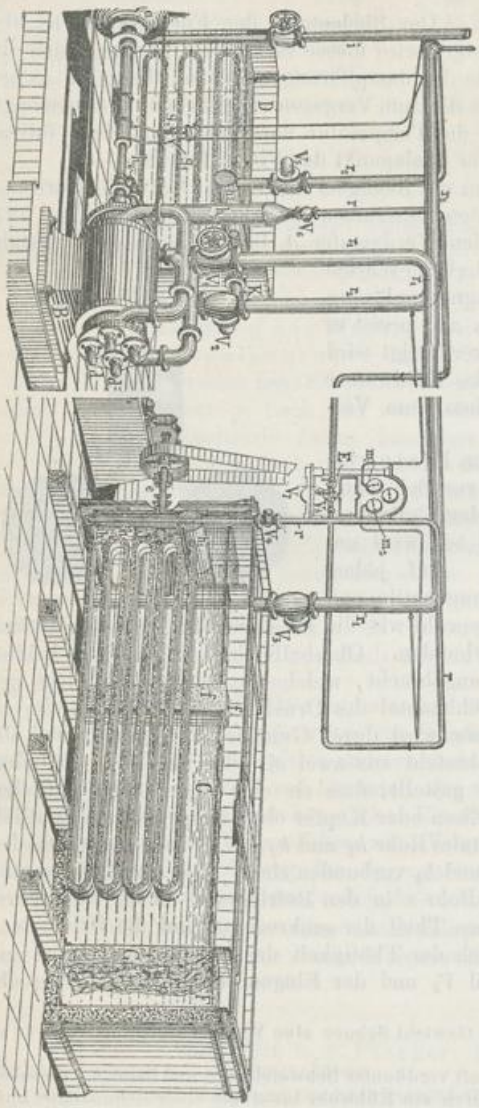


Fig. 322.

Die Verdampfungswärme von 1 k der gebräuchlichsten Kältemittel beträgt:

Temperatur	Verdampfungswärme in w		
	NH_3	SO_2	CO_2
-10^0	322,3	93,4	61,5
0	316,1	91,2	55,5
$+10^0$	309,6	88,3	47,7
$+20^0$	299,9	84,7	36,9

Der absol. Druck in k/qc:

Temperatur	Druck		
	NH_3	SO_2	CO_2
-10^0	2,92	1,04	27,1
0	4,35	1,58	35,4
$+10^0$	6,27	2,34	45,7
$+20^0$	8,79	3,35	58,1

Kohlensäuremaschinen erfordern daher einen sehr hohen Druck; sie werden bisher nur sehr wenig angewendet. Häufiger sind die Schwefligsäuremaschinen bez. die Pictet'schen $SO_2 + CO_2$ (S. 375). Am häufigsten werden die Ammoniakmaschinen mit Compression (Linde), wenig die mit Absorption angewendet.

Kaltluftmaschinen sind nur da am Platze, wo es sich gleichzeitig um Kühlung und Lüftung der Räume handelt.

Schwefel.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich gediegen im Gyps und in den damit in Verbindung stehenden Thon- und Mergellagern, im Flötz- und tertiären Gebirge, selten auf Lagern und Gängen. Ausserdem kommt er besonders als vulkanisches Sublimationsproduct vor, so in den Solfataren bei Neapel. In Gängen und Ablagerungen findet er sich am verbreitetsten auf Sicilien, ferner im Kaukasus, in Aegypten an den Küsten des Rothen Meeres, auf den jonischen Inseln (Corfu), am Clear- oder Borax-Lake in Nevada, am Popocatepetl und im Schwefeldistrict von Krisuvik auf Island. In Swoscowice findet sich Schwefel in Mergel eingelagert. Schwefel setzt sich auch aus Schwefelquellen (z. B. dem Aachener Wasser) ab. Derselbe kommt ferner mit Metallen verbunden als Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgültigerz u. s. w. vor.

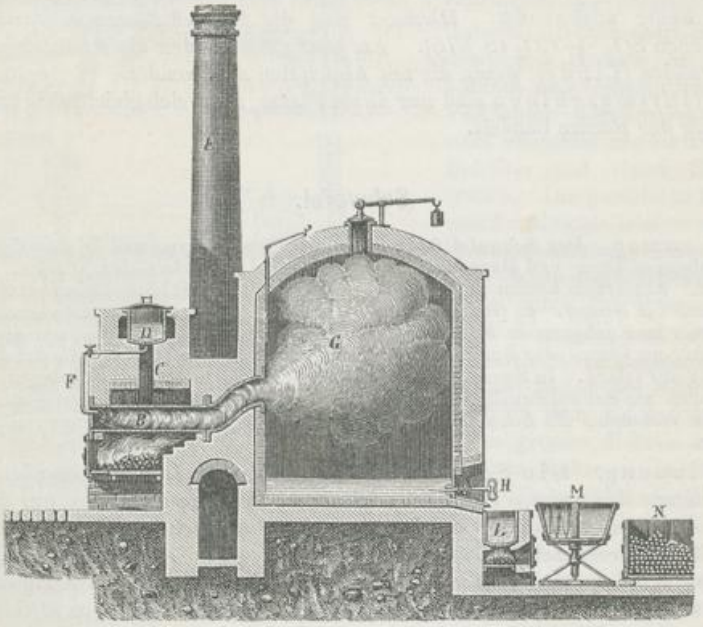
Gewinnung. Die Schwefelgewinnung in Italien, besonders Sicilien, welches weitaus den meisten Schwefel in Europa liefert, geschieht fast nur durch Ausschmelzen des Schwefelgesteins, welches in 5 bis 30 m mächtigen Schichten vorkommt und 13 bis 30 Proc. Schwefel enthält. (J. 1890, 442; 1893, 370.) Das Gestein wurde ursprünglich in Meilern durch Verbrennung eines Theiles des darin enthaltenen Schwefels ausgeschmolzen. Es entstand dabei ein Schwefelverlust von 40 bis 50 Proc. Durch Benutzung meilerartiger Oefen, der sog. Calcarone, gelang es, den Schwefelverlust auf 30 Proc. zu reduciren. Calcarone sind Oefen von 10 m Durchmesser und 2,5 bis 3 m Höhe. Man beginnt unten mit einer Schicht grosser Steine, welche so gesetzt sind, dass sie Kanäle für den erforderlichen Luftzutritt bilden; dieselben werden anfangs mit Strauchwerk gefüllt, welches zur Anzündung des Ofens dient. Auf diese Unterlage folgen Schichten immer kleineren Gesteines; die oberste Schicht wird mit ausgebranntem Material gedeckt und dann der Ofen angezündet. Es brennt 8 bis 10 Tage. Bei 125° schmilzt der Schwefel aus und fliesst durch Kanäle auf der Sohle des Ofens in tiefer liegende Behälter, aus welchen derselbe in befeuchtete Holzformen oder Formen aus Eisenblech von etwa 75 cm Länge, 25 cm Breite, 20 cm Höhe gefüllt wird. — Neuerdings wendet man zum Ausschmelzen des Schwefels Ringöfen an, welche in der Regel 6 Kammern enthalten. Der Verlust beträgt in diesen Oefen nur noch 25 Proc. des im Gestein enthaltenen Schwefels; ausserdem haben dieselben den nach-

theiligen Einfluss, welchen die alten Oefen auf die Vegetation der Umgegend ausübten, erheblich verringert. — Die verschiedenen Vorschläge zur Ausschmelzung des Gesteins mit Dampf von etwa 3 Atm. Spannung oder mit concentrirter Chlorcalciumlauge, sowie das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und die Destillation sind ohne nennenswerthen Erfolg geblieben. (J. 1883, 257; 1884, 265; 1888, 387.)

Raffination. Der Rohschwefel wird meist raffinirt und in Form von Stangen als Stangenschwefel oder als feines Pulver als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

Der zur Raffination des Schwefels dienende Apparat von Michel und Lamy besteht aus einem oder aus zwei gusseisernen Cylindern *B* (Fig. 323) und einer grossen Kammer *G*. Die Verbrennungsgase umspielen den Cylinder und entweichen in den Schornstein *E*, nachdem sie durch die Züge *C* einen Theil ihrer Wärme an

Fig. 323.

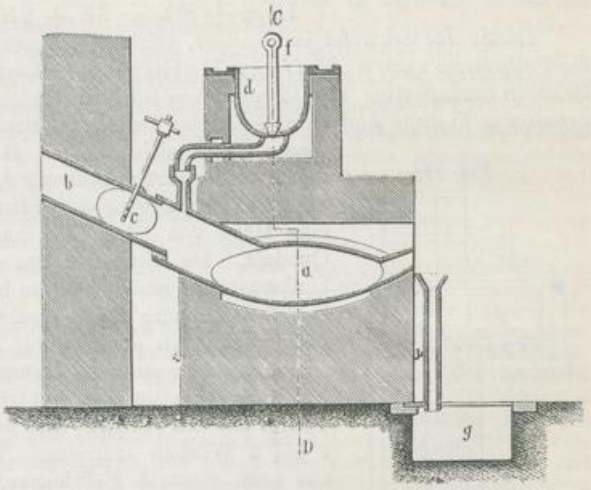


den Kessel *D* abgegeben haben, in welchem der Schwefel schmilzt und durch das Rohr *F* in den Cylinder *B* fliesst. Am unteren Theile der Kammer ist in einer gusseisernen Platte ein rundes Loch, welches durch eine Stange *H* verschlossen oder geöffnet werden kann. Der hier ausfliessende Schwefel läuft in den Kessel *L*, neben welchem ein in Fächer abgetheilter Drehbottich *M* sich befindet, in welchen der Schwefel in Stangenform gebracht wird; die Schwefelstangen werden bei *N* aufgespeichert. Soll Stangenschwefel dargestellt werden, so beschickt man die Cylinder mit Rohschwefel und erhitzt den einen Cylinder; sobald die Destillation darin bis zur Hälfte vorgeschritten ist, beginnt man mit dem Erhitzen des zweiten Cylinders. Sobald die Destillation des ersten Cylinders vorüber ist, beschickt man ihn von Neuem aus dem Kessel *D* mit Hilfe des Rohres *F*. Jede Destillation dauert 4 Stunden; man erhält mit den beiden Cylindern in 24 Stunden 18 hk Schwefel. Da die Temperatur in der

Kammer stets über 112° bleibt, so erhält sich der Schwefel darin flüssig. Sobald die Schicht des geschmolzenen Schwefels dick genug ist, zieht man ihn in den kleinen Kessel *L* ab und schöpft ihn in Holzformen. Will man Schwefelblumen darstellen, so darf die Temperatur in der Kammer 110° nicht überschreiten, weil sonst der Schwefel schmilzt. Es werden daher in 24 Stunden nur zwei Destillationen zu 150 k ausgeführt.

In dem Raffinirapparate von Dujardin erfolgt die Destillation aus einer linsenförmigen Retorte *a* (Fig. 324), die mit einem Ansatz *b* verbunden ist, welcher durch die Klappe *c* abgeschlossen werden kann, damit beim Ausräumen der Retorte keine Luft eintreten kann. Auf dem Herde steht ein ovaler Kessel *d*, der von abgehendem Feuer gewärmt wird und durch das Rohr, welches mittels des Pfropfes *f* geschlossen werden kann, mit der Retorte in Verbindung steht. Dieser Kessel fasst 600 k Schwefel, den man, sobald er geschmolzen ist, in die Retorte abfliessen lässt. Ist er nach etwa 4 Stunden verflüchtigt, so schliesst man die Klappe und entleert den Rückstand in das Gefäss *g*. Gewöhnlich werden 6 Destillationen in 24 Stunden gemacht und dazu 5 hk Kohle gebraucht. Zur Destillation von Schwefelblumen werden täglich nur 4 hk Rohschwefel abdestillirt. In der Fabrik Wyndt-Aerts in Merxem bei Antwerpen betrug der Gesammtverlust nicht mehr als 2,23 Proc. und die Rückstände waren völlig schwefelfrei (J. 1863, 199).

Fig. 324.



Schwefel aus Pyrit, FeS_2. Zum Austreiben der Hälfte des in dem Schwefelkies enthaltenen Schwefels würde eine Temperatur erforderlich sein, bei welcher das zurückbleibende Einfachschwefeleisen schmelzen, sich in die zur Destillation angewendeten Thoncylinder ziehen und dieselben zerstören würde. Man begnügt sich deshalb, nur 13 bis 14 Proc. Schwefel aus dem Schwefelkies durch Erhitzen abzuscheiden, wobei der Rückstand pulverförmig bleibt. Man erhitzt den Schwefelkies in kegelförmigen Röhren aus feuerfestem Thon, welche geneigt über einer Feuerung liegen. Die Röhren werden mit gepochtem Schwefelkies beschickt und dann erhitzt. Der in der Vorlage gewonnene Rohschwefel ist graugrün und wird durch Schmelzen zum Theil gereinigt; um ihn von beigemengtem Schwefelarsen zu befreien, läutert man ihn durch Destillation. Der Rückstand von der Läuterung des Rohschwefels ist der sog. Rossschwefel. Der aus Schwefelkiesen gewonnene Schwefel verdankt seine orangegelbe Farbe häufiger beigemengtem Thallium als dem Arsen.

Gasschwefel als Nebenproduct der Steinkohlengasfabrikation. Bei der Reinigung des Steinkohlengases mit Laming'scher Mischung sammelt sich der Schwefel nach der Gleichung $Fe_2O_3 + H_2S = 2FeO + H_2O + S$ bis zur Menge von 40 Proc.

an. Der Schwefel wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen oder die Masse wird zur Herstellung von Schwefelsäure geröstet.

Schwefel aus Sodarückständen (s. Soda).

Schwefel aus Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff. Dumas machte bereits 1830 die Beobachtung, dass, wenn man $^1/_3$ Schwefelwasserstoffgas verbrennt und die erzeugte Schwefligsäure nebst $^2/_3$ Schwefelwasserstoffgas in eine feucht zu erhaltende Kammer leitet, man Schwefel erhalten könne: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. (Vgl. J. 1894, 431; 1899, 354.)

Zu Zalatna wird der beim Lösen des in der dortigen Hütte gewonnenen Verbleiungssteines in Schwefelsäure erhaltene Schwefelwasserstoff mit Röstgasen aus Kiesschliegen zersetzt:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Damit der Schwefel in körniger, leicht filtrirbarer Form sich ausscheidet, werden die Fällthürme nach Schaffner-Helbig mit Chlorcalciumlauge berieselt. Die aus Brettern hergestellten, mit 12 cm dicken Buchenholzklammern b_1 (Fig. 325) zusammengehaltenen Thürme sind mit abwechselnd befestigten Bretteretagen a_1 versehen; an jeder dieser findet sich eine mit Holzpfropfen versehene, 15 bis 20 cm weite Ausräumeöffnung d_1, durch welche der abgelagerte Schwefel herausgezogen werden kann. Der Thurm Nr. 1 hat eine Höhe von 10 m, die innere Lichte beträgt 0,64 m im Quadrat. Die Etagen liegen 4 cm übereinander. Die Verbindungsöffnungen sind 13 cm breit. Thurm Nr. 2 ist 11,3 m hoch, die innere Breite beträgt 0,78 m und 0,8 m. Die Etagen sind von oben an bis zur 18. von einander 4 cm entfernt; von hier an nach abwärts wächst die Entfernung immer mit 3 cm; die unterste hat eine Höhe von 13 cm. Dieser Thurm hat den Vortheil, dass die Verstopfungen hier nur nach 2 bis 3 Wochen auftreten. Man bezweckt das Aufstellen von noch einem 3. Fällthurme, damit der Schwefelwasserstoff ganz verwerthet werde. H_2S und SO_2 werden von unten, ersteres bei k_1, letzteres bei m_1 in die Thürme geleitet, bez. die SO_2 wegen ihres grossen spec. Gewichtes mit einer Ventilpumpe heraufgedrückt. Die Chlorcalciumlauge wird durch Membranpumpen in das Reservoir S gehoben und fliesst von hier durch einen Scharmottehahn von Etage zu Etage. Die Thürme stehen in Holztellern e_1, die an einer Wand für das Abfliessen der Schwefelmilch mit einem Ausschnitte f_1 versehen sind. Die Thürme werden von einem Holzbalkengerüst gestützt, welches auch mit einer Treppe T versehen ist. Die schwefelhaltige Chlorcalciumlauge gelangt durch die Rinne g_1 in die 4 Klärbottiche N, O, P mit je 3,5 cbm Inhalt. Die geklärte Lauge wird aus Q mit einer Membranpumpe R durch das Rohr i_1 in den Behälter S gedrückt. Die Pumpe hebt in der Minute 41,66 l Lauge. — Bei der Inbetriebsetzung der Thürme müssen alle Ausräumeöffnungen gut verschlossen und mit Schwefel verklebt werden; sodann lässt man die Chlor-

Fig. 325.

calciumlauge an, und wenn die untere Holzschüssel e_1 mit derselben gefüllt ist, beginnt die Einführung von SO_2 und fast zur selben Zeit auch von H_2S. Die Gase bewegen sich im Zickzack nach aufwärts, dem Chlorcalcium entgegen. Der ausgeschiedene Schwefel wird von den Etagen von der Lauge abgewaschen. Die grösste Sorgfalt ist auf den fortwährenden gleichmässigen Zufluss der Chlorcalciumlauge von 3° B. zu verwenden, sonst bedeckt der Schwefel die Etagen als feine Haut, verhindert den Luftzug und muss abgekratzt werden. Bei dieser Arbeit werden, wenn es nur möglich ist, nicht Eisen-, sondern Holzgefässe benutzt, da die bald rostig werdenden Eisenwerkzeuge den Schwefel verunreinigen. Die aus der Schüssel e_1 ausfliessende, mit Schwefel gesättigte, milchartige gelbe Lauge gelangt durch die Holzrinne g^1 in die Klärkästen *NOP*, wo sich der Schwefel fast ganz absetzt. — Die von Schwefel befreite Chlorcalciumlauge fliesst durch die Rinne h_1 in den Behälter *Q* zurück. h_1 ist mit Kalkstein ausgefüllt, damit die durch die Gypsausscheidung sich bildende Salzsäure gebunden und die saure Lauge neutralisirt wird. In 3 bis 4 Wochen sind die Etagen so mit Schwefel bedeckt, dass die Gase nicht mehr aufsteigen können, es muss dann der Thurm ausgeschaltet und der andere in Benutzung genommen werden.

Der aus den Thürmen ausgeräumte und in den Klärkasten ausgehobene Schwefel kommt in mit Wasser gefüllte Waschkästen, wird gut umgerührt und der Ruhe überlassen. Nach längerem Stehen wird das Waschwasser abgezogen und zur Chlorcalciumlauge gegeben; der abgesetzte und ausgehobene Schwefelschlamm wird unter Wasser eingeschmolzen, um ihn von Gyps zu befreien. Zum Einschmelzen dient ein gusseiserner Cylinder, welcher mit einem schmiedeisernen umgeben und an der Stirnseite mit Schrauben damit verbunden ist. Wenn der innere Cylinder mit Schwefelschlamm gefüllt ist, wird zwischen die Doppelwände Wasserdampf von $1^1/_4$ Atm. Spannung eingeleitet, der Schwefel schmilzt bei 115°, sinkt an die Sohle, hingegen schwimmt der Gyps auf dem Wasser. Man gibt auch etwa 1 hl Kalkmilch in den Behälter, um die etwa vorhandene Schwefel- und Salzsäure zu beseitigen. Der Kessel ist mit einem Rührwerke versehen, damit sich der Schwefel nicht an den Wänden absetzt und die Wärme gleichmässig vertheilt wird. Das Einschmelzen dauert 3 Stunden, worauf der Wasserdampf, der durch ein Ventil an der Kuppel des Kessels ausgeblasen, das condensirte Wasser hingegen durch einen am tiefsten Punkte angebrachten, jetzt geöffneten Hahn abgelassen wird. Der Schwefel wird bei fortwährender Dampfeinleitung und stetiger Bewegung des Rührwerkes durch eine vom inneren Kessel mündende Oeffnung abgelassen. Die Ausräumung des zurückgebliebenen und an die Wände abgesetzten Schwefels ist durch das wiederholte Umrühren und Dampfeinleiten ermöglicht. Beim Einschmelzen ist die fortwährende Bewegung des Rührwerkes nicht ausser Acht zu lassen, sonst erstarrt der flüssige Schwefel und ist sehr schwer zu entfernen. Der Schwefel wird noch einmal bei Luftzutritt umgeschmolzen. In 12 Stunden wird 138 k Stückschwefel gewonnen. Auf 1 hk S entfällt 1,2 hk Chlorcalcium. Man gewinnt in einem Jahre etwa 100 t Schwefel.

In ähnlicher Weise erhält man auch Schwefel als Nebenproduct bei der Verarbeitung des Kelps auf Kalisalze und auf Jod. In der Jodfabrik von Paterson in Glasgow beträgt die jährliche Ausbeute an Schwefel aus Kelp gegen 100 t. — Nach E. Kopp lässt sich aus dem Schwefelwasserstoffgas auch durch unvollständige Verbrennung desselben ($H_2S + O = H_2O + S$) Schwefel gewinnen. (Vgl. J. 1882, 270.)

Schwefel aus Schwefligsäure und Kohle. Leitet man Schwefligsäure über glühende Kohlen, so verbrennen letztere zu Kohlensäure und der Schwefel wird ausgeschieden. Auf diese Weise erhält man beim Rösten der Zinkblende z. B. zu Borbeck Schwefel (J. 1885, 207; 1894, 431).

Eigenschaften. Der Schwefel hat in seinem gewöhnlichen Zustande eine eigenthümliche gelbliche Farbe, welche bei 100° dunkler wird und bei —50° fast verschwindet; er lässt sich leicht pulvern, hat 1,98 bis 2,06 spec. Gew., schmilzt bei 113 bis 113,5° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, beginnt bei 160° dickflüssiger und pommeranzengelb zu werden, wird bei 220° zäh und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas flüssiger, bis er, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 448° zu sieden beginnt und sich in dunkelrothbraune Dämpfe verwandelt. Wenn man bis auf 230° erhitzten Schwefel durch Eintauchen in Wasser plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch und er kann in diesem Zustande zu Abdrücken von Medaillen u. dgl. benutzt werden. Da er nach einigen

Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke wieder als Matrizen dienen zur Verfertigung sehr reiner Formen. Wird der Schwefel bei Zutritt der Luft auf 260° erhitzt, so verbrennt er zu Schwefligsäure. Er löst sich sehr wenig in absolutem Alkohol und Aether, weit leichter in erwärmten fetten und flüchtigen Oelen (zu Schwefelbalsam), leicht in Schwefelkohlenstoff[1]).

Anwendung. Man benutzt den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation, zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündmittel und Schwefelfäden, zum Schwefeln des Hopfens, des Weines, zum Einpudern des Weinstockes (bei der Traubenkrankheit), zur Bereitung von Schwefligsäure, schwefligsauren und thioschwefelsauren Salzen, Schwefelkohlenstoff, zur Herstellung von Zinnober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zur Fabrikation von Ultramarin, zum Kitten, zum Vulkanisiren des Kautschuks und des Guttapercha u. s. w.

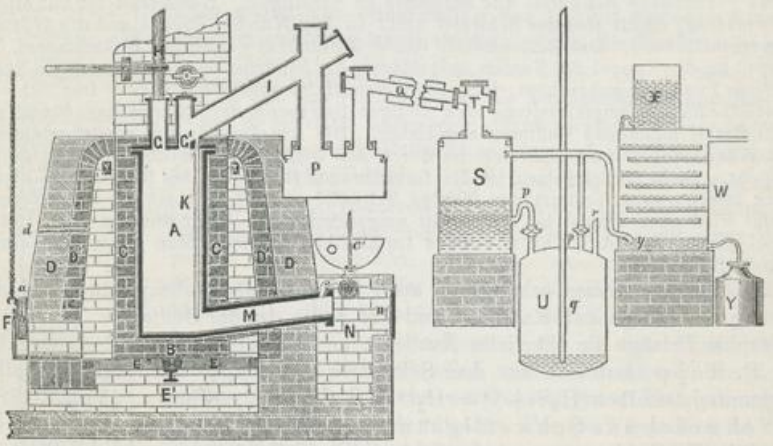
Italien liefert jährlich etwa 400 000 t, Spanien etwa 6000 t, Oesterreich und Deutschland je etwa 1000 t (ohne den regenerirten Schwefel), das übrige Europa etwa 1000 t Schwefel.

Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid CS_2 (i. J. 1796 von Lampadius entdeckt), wird gewonnen, indem man dampfförmigen Schwefel mit glühenden Kohlen zusammenbringt, oder gewisse Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Schwefelantimon, Zinkblende u. dgl. mit Kohle destillirt.

Zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff[2]) verwendet man eine etwa 1,7 m hohe Retorte *A* (Fig. 326) aus Gusseisen oder glasirtem Thon, welche auf einem Untersatz *B* steht und von einem Mantel aus Scharmottemauerwerk *C* so umgeben ist, dass zwischen beiden noch etwa 1 cm Zwischenraum bleibt. Der mit Scharmotte *D'*

Fig. 326.



gefütterte Ofen *D* ist mit Rost *E* und Aschenraum *E'* versehen. Die Ofenthür *F* wird durch eine im Rahmen *a* verschiebbare feuerfeste Platte *b* gebildet; bei *d* ist ein Schauloch angebracht. Ueber dem Rohransatz *G* wird mittels Hebel eine Abzugsröhre *H* gehalten, welche über Dach mündet, um beim Füllen der Retorte durch *G'* die Dämpfe

1) Nach A. Cossa lösen

100 Th. Schwefelkohlenstoff bei	15°	37,15 Th. Schwefel		
100 „ „ „	38°	94,57 „	„	
100 „ „ „	48,5°	146,21 „	„	

2) J. 1880, 227 u. 259; 1881, 191; 1882, 274; 1883, 274; 1889, 360; 1894, 434.

abzuführen, indem man den Deckel von G abnimmt und das Rohr H aufsetzt. Der durch Thür n geschlossene Raum N ist bestimmt die durch das seitliche Rohr M entleerte Asche aufzunehmen; schädliche Dämpfe ziehen durch m ab. In dem Kessel O (in der Zeichnung etwas gehoben) wird der Schwefel geschmolzen und durch Ventil c' und Rohr o in das Rohr M, bez. die Retorte A geleitet. Der gebildete Schwefelkohlenstoffdampf entweicht durch Rohr I; der hier wieder verflüssigte Schwefel fliesst durch Rohr K auf den Boden der Retorte zurück. Der Rest des überschüssigen Schwefels sammelt sich im Behälter P, dessen Rohransätze mit hydraulischen Verschlüssen (Blei o. dgl.) versehen sind. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe gehen durch das etwa 9 m lange Kühlrohr Q, dessen leicht auswechselbarer Fortsatz T durch hydraulischen Verschluss mit dem Behälter S verbunden ist, aus welchem der Schwefelkohlenstoff durch Rohr p in den Kessel U fliesst. Zeitweilig wird durch Einpressen von Luft durch Rohr r der Schwefelkohlenstoff durch Rohr q in die Vorrathsbehälter gedrückt. Die nicht verdichteten Gase (wesentlich Schwefelwasserstoff) entweichen durch Rohr s, welches bei y unter Oel mündet, zu dem Waschapparat W, über dessen Schalen von X aus Oel fliesst, um den Rest von Schwefelkohlenstoff aufzunehmen; derselbe wird durch Abdestilliren des im Behälter Y gesammelten Oeles gewonnen, während das zurückbleibende Oel wieder nach X zurückgebracht wird. Die letzten Gase werden durch einen mit Kalk und Eisenoxyd beschickten Reiniger unschädlich gemacht. Oberhalb der Retortenmündung G' ist eine kleine Retorte wagrecht in den Schornstein eingebaut, so dass sie von den abziehenden Feuergasen noch so weit erhitzt wird, dass Holzabfälle, ausgelaugte Farbhölzer o. dgl. verkohlt werden können, um nach Bedarf in die Retorte A eingefüllt zu werden. Die Retorte A muss auf Kirschrothglut erhalten werden, da bei höherer oder niederer Temperatur schlechtere Ausbeuten an Schwefelkohlenstoff erzielt werden. Alle 5 Minuten lässt man 0,6 bis 0,8 k Schwefel durch Rohr M eintreten, alle 8 Stunden wird Kohle nachgefüllt. Alle Wochen einmal wird, nach Absperrung des Kühlers Q die Retorte A von M aus gereinigt. Eine Retorte liefert täglich 200 bis 220 k Schwefelkohlenstoff. Zur Reinigung des so erhaltenen Schwefelkohlenstoffes bringt man ihn in einen 2 m hohen, etwa 0,7 m weiten Cylinder, durch dessen am Boden liegende gelochte Bleischlange klares Kalkwasser eingepresst wird, bis dieses oben wieder klar abläuft. Den so von Schwefelwasserstoff u. dgl. gereinigten Schwefelkohlenstoff lässt man in eine Destillirblase fliessen, setzt etwa 1 Proc. fettes Oel zu, überschichtet mit etwa 2 cm Wasser und rectificirt aus dem Wasserbade.

Zu Zalatna sind die gusseisernen Retorten a (Fig. 327 bis 329) 252 cm hoch, haben ellyptischen Querschnitt mit einer Weite von 100 : 56 und einer Wandstärke von 4 cm.

Fig. 327.

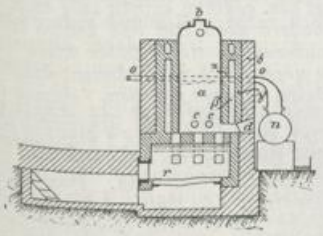
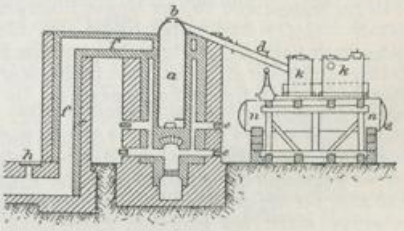


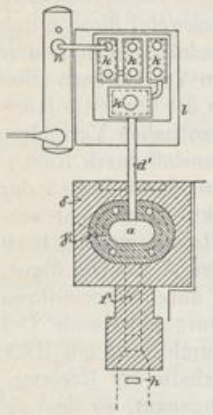
Fig. 328.



Sie sind mit einem 13 cm dicken, feuerfesten Mantel a versehen, und damit die Retorte von allen Seiten der ganzen Länge nach gleichmässig geheizt werde, sind vier 13 cm-Kanäle β gelassen. Die Retorte ist noch mit einer feuerfesten γ und endlich einer

gewöhnlichen Mauerung δ umgeben. Die 20 cm weiten Kohlenaufgebeöffnungen ζ sind mit hydraulischem Verschluss versehen. Der Schwefel wird bei c aufgegeben, d sind Ausräumeöffnungen. Die Feuerungseinrichtung hat einen Planrost r. Die Verbrennungsgase ziehen durch den gemauerten Kanal f in die Esse. Ihre Temperatur, und somit jene der Retorte, kann bei der mit einem Deckel verschliessbaren Oeffnung h geprüft werden. Die eisernen Retorten sind vor Beginn der Arbeit innen mit einem guten feuerfesten Futter zu versehen, indem man in die Retorte einen um 2,5 cm kleineren eisernen Blechmantel einsetzt, sodann den 2,5 cm weiten Zwischenraum mit einer warmen, flüssigen Masse, die aus feuerfestem Ziegelpulver und Syrup besteht, ausfüllt. Zur selben Zeit wird die Retorte vorgewärmt, bei steigender Temperatur die Masse leichtflüssig und füllt gleichmässig den Zwischenraum aus. Der Zwischenraum vom Blechmantel und Retorten-Innenwand wird mit Eisennägeln ausgespreizt und das Innere der Retorte mit faustgrossen Stücken ungebranntem Kalk ausgefüllt. Wenn nach 2- bis 3tägigem Heizen die feuerfeste Masse völlig erstarrt ist, wird der Kalk ausgezogen und der Eisenmantel beim Betriebe zerfressen. — Mit einer Retorte gewinnt man in 8 Monaten 864 hk Schwefelkohlenstoff. Das Einbauen und Vorwärmen einer Retorte dauert 1 bis $1^1/_2$ Monate. — Wenn die Retorte in 10 bis 12 Tagen entsprechend erwärmt und der Kalk ausgeräumt wurde, wird die gut ausgeglühte Retorte mit 6 bis 7 cm grossen Kohlenstücken über die Aufgebeöffnung b ganz gefüllt. Bei einer fortwährenden langsamen Steigerung der Temperatur erscheinen (die Condensatoren durchziehend) am Ende der Kühlröhrenleitung weisse Dämpfe, worauf auch Schwefel durch die Oeffnungen c gegeben wird. — Bei der jetzigen Schwefelbeschickung können die in die 10 cm weiten, 20 cm über der Sohle liegenden Oeffnungen c gesteckten, kurzen, trichterförmigen Röhren, wenn sie sich verstopfen, einfach herausgezogen und ausgetauscht werden. Der Schwefel wird in Pulverform oder in 1 cm grossen Stücken in die Retorte gegeben, was bei regelmässigem Gange 20 Minuten fortdauert. Dann werden die Oeffnungen c mit Thonstöpsel verschlossen, damit die Schwefelkohlenstoffdämpfe nicht austreten können.

Fig. 329.



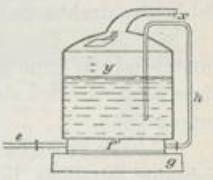
Im CS_2 verhält sich die Kohle zum Schwefel wie 15,8 : 84,2, rund 1 : 5; damit aber möglichst aller Schwefel gebunden werde, wird etwas mehr Kohle gegeben, damit das Verhältniss sich wie 1 : 4 stellt. Man gibt nämlich täglich auf 4 bis 4,5 hl (mit 0,241 spec. Gew. gerechnet, rund 0,9 hk) Kohle 4 hk Schwefel, womit im Durchschnitte 2,5 bis 3 hk roher CS_2 ausgebracht wird. Die benutzte Holzkohle wird vor dem Aufgeben von den abziehenden Feuerungsgasen in 145 cm breiten und 200 cm langen Eisenpfannen getrocknet bez. geglüht, enthält aber dennoch freien H und O; demzufolge bildet sich nicht nur CS_2, sondern auch H_2S und andere Gase, welche auch Schwefel verbrauchen. Beim Beginne der Condensation treten daher diese Gase auf, CS_2 condensirt sich erst dann in den Vorlagen. Früher verwendete man Tannenholzkohle, später wurde auch Buchenkohle gegeben, die den Vortheil bietet, dass bei gleichem Volumen die Retorte mit mehr Kohlenstoff besetzt wird. Bei Buchenkohle wird des Tags nur einmal beschickt, sonst alle 12 Stunden. Vor dem Kohlenaufgeben wird aber die Retorte 2 Stunden lang leer geglüht, damit sich aller Schwefel zu CS_2 verwandelt, beim Besetzen CS_2 nicht frei wird und verloren geht, und der Arbeiter von der Einwirkung der Dämpfe verschont wird. Demzufolge ergibt sich bei der Anwendung von Buchenkohle eine Zeitersparniss von täglich 4 Stunden und ermöglicht somit bei gleichem Arbeitslohn und Kohlenmenge ein höheres CS_2-Ausbringen. Seit 1890 verwendet man darum ausschliesslich nur Buchenholzkohle. Schwefelkohlenstoff condensirt sich in den Vorlagen, und wenn dies aufhört, ist es ein Zeichen, dass aller Schwefel aufgebraucht wurde. Die Temperatur der Retorte wird bis zur Rothglut erhöht, sowohl das Ueberschreiten wie das Nichteinhalten derselben wirkt nachtheilig auf das CS_2-Ausbringen.

Um 9 Uhr abends wird dieselbe in etwa 5 Minuten mit Holzkohle gefüllt, zugedeckt und 2 Stunden lang (um möglichst allen Wassergehalt auszutreiben) ohne Schwefelaufgeben geglüht. Nach dieser Zeit beginnt wieder das Schwefeleinfüllen. Da vor dem Kohlenaufgeben 2 Stunden geglüht wird, so kommen von 24 Stunden 20 für das Schwefelaufgeben und 4 Stunden für das Leerglühen. Die Temperatur (etwa 1000°) wird jedoch den ganzen Tag gleich hoch erhalten. Diese Arbeiten werden bei 2 Oefen von 5 Arbeitern versehen. — Die Rückstände werden aus der Retorte in 1 bis 2 Wochen ausgeräumt, sonst häuft sich das Kohlenpulver und die Asche in solcher Masse auf, dass selbst die Schwefelaufgebe-Oeffnungen versperrt würden. Beim Ausräumen verschliesst man die Verbindungsröhre *d* mit den Condensatoren mit einem Thonpfropfen, um die Luft fernzuhalten, die Explosionen hervorrufen würde. Die ausgezogene Kohle wird mit Wasser begossen, damit die CS_2-Dämpfe die Fabrikräume nicht füllen. Die getrocknete und gesiebte Kohle kann wieder benutzt werden.

Zur Condensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe dienen die über Wasser stehenden Vorlagen *k*. Diese Blechglocken stehen in einer mit Wasser gefüllten Pfanne *l*. Bei der Retorte Nr. 1 sind nur 2 Condensatoren, der eine mit 0,52, der andere mit 0,864 cbm Inhalt. Bei den übrigen Retorten werden, um eine bessere Condensation zu erzielen, 4 Vorlagen angewendet, und zwar 3 mit 0,32 cbm und eine mit 0,384 cbm Inhalt. Die Condensatoren haben je einen theils 20, theils 40 cm breiten, kreisförmigen, hydraulischen Deckel. Zum Verschliessen dienen Wasser und feiner gesiebter Sand. — Der Schwefelkohlenstoff destillirt aus der Retorte durch das Verbindungsrohr *d* in die Vorlagen *k*. Die hier nicht condensirten Dämpfe durchziehen erst den 3 m langen, im Durchmesser 70 cm breiten Kessel *n*, sodann 3 U-förmig liegende Kühlröhren, welche mit denen von der Raffination zusammen in einem Wasserbehälter liegen. Unter dem Ende der ins Freie mündenden Röhrenleitung steht ein 0,16 cbm grosser Zinktopf, in welchen das CS_2 abtröpfeln kann, wenn noch hier etwa nicht condensirte Dämpfe sich zeigen möchten. Der flüssige Schwefelkohlenstoff wird aus den Pfannen *l* der Condensatoren jeden Tag in den Frühstunden abgehebert und in eiserne Kessel verladen.

Der rohe Schwefelkohlenstoff ist mit 6 bis 10 Proc. aufgelöstem Schwefel verunreinigt, hat eine bräunliche Farbe und penetranten Geruch; er wird seit 1888 einer Raffination bez. einfachen Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke dient ein mit Holzmantel versehener Eisenkessel *y* (Fig. 330) mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt; er ist 185 cm hoch und 180 cm breit. Der Zwischenraum vom Holzmantel und Eisenkessel wird zur Fernhaltung der äusseren Luft mit Asche gefüllt. Die bei der Destillation erforderliche Temperatur von 48° wird durch das Einleiten von Wasserdampf in den Raum der Doppelböden *s* erreicht. Der Schwefelkohlenstoffdampf durchzieht die Röhre *x* und wird dann in einer Reihe von 4 Stück zweischenkligen Kühlröhren, die in dem schon oben erwähnten Bassin liegen, verdichtet und in einem Condensationsapparat unter Wasser aufgefangen. *z* ist die Aufgebe-, zugleich Ausräumeöffnung. Nachdem der Kessel mit etwa 40 bis 45 hk rohem Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, beginnt das Einleiten von Wasserdampf von 0,3 bis 0,5 Atm. Spannung, und bringt den CS_2 zum Sieden. — Nach 2 Stunden beginnt die Destillation, was an dem Warmwerden der Eisenröhren bemerkt wird, zugleich hört man ein Sausen in den Condensatoren, es wird nämlich zuerst H_2S frei. Die Raffination dauert etwa 6 Stunden.

Fig. 330.



Eigenschaften. Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht stark zerstreuende Flüssigkeit von eigenthümlichem an Chloroform erinnerndem Geruche und aromatischem Geschmacke. Vol.-Gewicht = 1,2684. Er siedet bei 46,5° und verflüchtigt sich deshalb schon bei gewöhnlicher Temperatur stark. Seine Entzündungstemperatur liegt bei etwa 150° (J. 1891, 314). In Wasser löst sich 1 Proc.; mit Weingeist, Aether und ähnlichen Flüssigkeiten ist er in allen Verhältnissen mischbar. Harze, Fette und ätherische Oele, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Campher, Schwefel, Phosphor und Jod löst er in grosser Menge. Ein Gemenge seines Dampfes mit atmosphärischer Luft explodirt heftig.

Anwendung. Zum Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk, zum Ausziehen des Fettes aus Knochen und aus ölhaltigen Samen (Palmkernen, Oliven u. dgl.), zum Ausziehen von Schwefel aus Gesteinen und Gasreinigungsmasse. Zur Fabrikation von Blutlaugensalz nach dem Verfahren von Tcherniak und Güntzburg und von Schwefelcyanammon wird

ebenfalls Schwefelkohlenstoff verwendet. Das phönicische Feuer ist eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, womit Brandgeschosse für gezogene Geschütze gefüllt werden. Zum Tödten der Ratten, des Kornwurmes, der Motten wird der Schwefelkohlenstoff mit Erfolg angewendet. Ferner hat man die Alkalisulfocarbonate (Verbindungen der Alkalimetalle mit $CH_2S_3 = CS(SH)_2$) in wässeriger Lösung mit Erfolg gegen die Reblaus (Phylloxera) angewendet.

Schwefelchlorür (ClS), welches man zum Vulkanisiren des Kautschuks anwendet, bildet eine ölartige Flüssigkeit von 1,60 spec. Gew., bräunlicher Farbe, erstickendem Geruche; raucht an der Luft und siedet bei 144°. Es zersetzt sich mit Wasser sehr bald in Schwefligsäure, Salzsäure, etwas Schwefelsäure und Schwefel. — Das Schwefelchlorür ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel; Rapsöl wird durch Schwefelchlorür in eine kautschukähnliche Masse übergeführt, Leinöl in Firniss verwandelt. Man erhält das Schwefelchlorür, indem man gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch geschmolzenen und auf 125 bis 130° erhitzten Schwefel leitet. Es entsteht sofort Schwefelchlorür, welches mit fortgerissenen Schwefeldämpfen in eine abgekühlte Vorlage destillirt. Um das so erhaltene Schwefelchlorür von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu befreien, wird es destillirt, wobei Schwefel zurückbleibt.

Schwefligsäure.

Schwefligsäure, SO_2 (richtiger Schwefeldioxyd), erhält man durch Verbrennen von Schwefel, Rösten von Schwefelmetallen oder auch durch Reduction von Schwefelsäure.

Zur Herstellung von Schwefligsäure aus Schwefel wird derselbe in Oefen mit flacher Sohle eingetragen und entzündet. Um einen gleichmässigen Gasstrom zu erhalten, lässt man geschmolzenen Schwefel ununterbrochen auf die Brennplatte laufen und dort verbrennen.

Weitaus die meiste Schwefligsäure wird durch Rösten von Schwefelkies und Blende erzeugt. Die hierfür verwendeten Oefen (Kilns) bestanden anfangs aus einem Schacht ohne Rost; sie werden noch auf einigen Hüttenwerken zum Rösten von Erzen verwendet.

Zum Rösten von Schwefelkies in Stücken verwendet man niedrige Oefen, deren Sohle von drehbaren Roststäben gebildet wird. Die beim Rösten:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

entstehende Wärme genügt, den Schwefelkies in Brand zu halten. Ist die untere Lage abgeröstet, so wird sie durch Drehen der Roststäbe entfernt und eine frische Lage Kies aufgeworfen.

R. Hasenclever (J. 1896) hat die durch Fig. 331 bis 334 erläuterte Einrichtung durchaus bewährt befunden. Die Luft tritt unter die Roststäbe in den Ofen ein, und wird die durch das Rösten des Kieses sich entwickelnde schweflige Säure bei *h* zum Gloverthurm weitergeführt. Soll ein Schwefelkiesofen frisch beschickt werden, so entfernt man zunächst die Abbrände, indem man die Roststäbe hin- und herbewegt, wie dies in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie und an vielen anderen Orten eingehend beschrieben ist. Wenn es die Verhältnisse gestatten, ist es bequem, die ausgebrannten Schwefelkiese in Kippwagen fallen zu lassen, welche sich unter den Röstöfen befinden. Gestatten es die Räumlichkeiten nicht, solche Kanäle anzubringen, so empfiehlt es sich, flache Wagen auf den Schienen *i* und *k* unter die Roststäbe zu schieben und diese dann unter dem Ofen fortzuziehen. Die Entfernung der Rückstände ist auf diese Weise bequemer, als wenn man sie unter dem Ofen fortziehen muss. — Wenn aus einer Abtheilung der ausgebrannte Kies entfernt ist, so schliesst man den Schieber *b c d e* (s. Vorderansicht) und öffnet den Schieber *S* im Kanal *g f*, der sich hinter dem Kiesofen befindet und am besten zu einem Schornstein führt, in welchen keine Feuerungen einmünden und der nur so hoch zu sein braucht, dass die Mündung das Dach der Rösthütte überragt. Durch das Oeffnen des Schiebers ist der Raum unter den Röstöfen durch

den Kanal *f g* mit dem Schornstein verbunden. Die Luft, welche durch den nicht luftdicht schliessenden Schieber *b c d e* unter die Roststäbe tritt, wird dann theilweise durch den Kanal *g f* in den Schornstein gesogen und der Schwefelkies brennt so langsam, dass aus den entsprechenden Arbeitsthüren *a* oder a_1 a_2 a_3 keine schweflige Säure austritt. Zwei Arbeiter werfen gleichzeitig Schwefelkies auf die glühende Erzschicht, breiten dieselbe möglichst aus, verschliessen die Arbeitsthüren wieder, lassen den Schieber *S* sinken, ziehen den Schieber *b c d e* wieder in die Höhe und die Entwickelung von schwefliger Säure nimmt wieder ihren Fortgang. Sie wird um so regelmässiger sein, je mehr Abtheilungen ein Schwefelkiesofen hat. (Vgl. J. 1899, 353.)

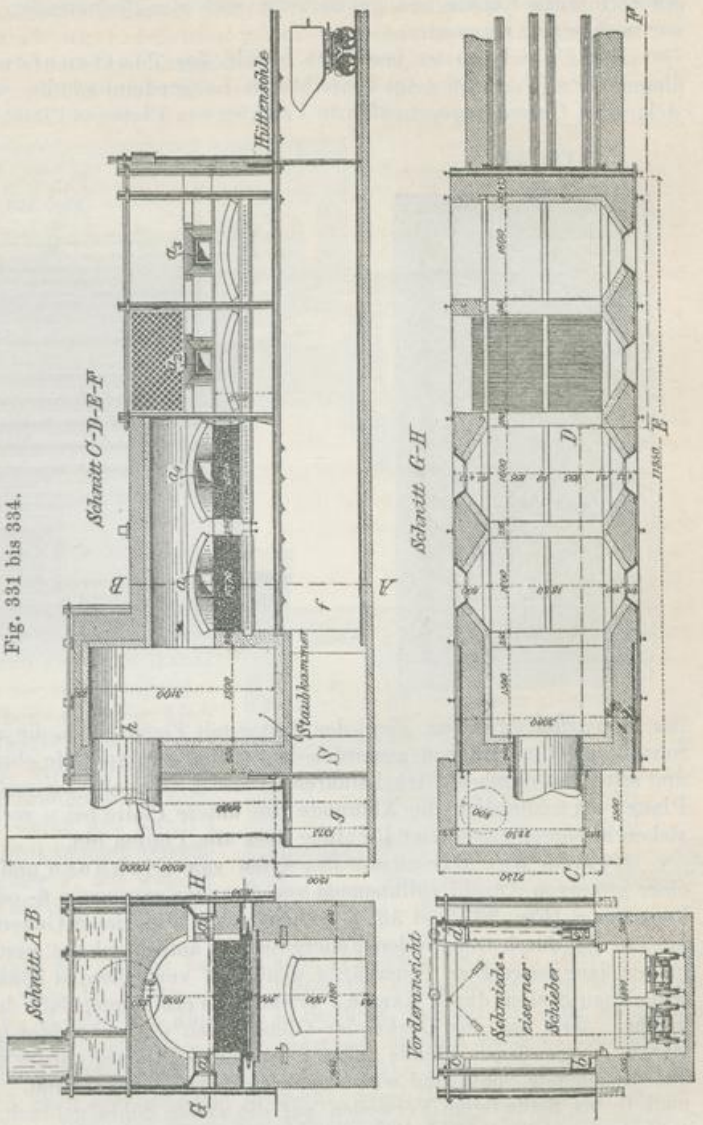


Fig. 331 bis 334.

Beim Röstofen von Hasenclever und Helbig[1]) (Fig. 335 S. 388) wird Erzklein durch die Trichter *a* aufgegeben und nach der Röstung bei *h* in dem Maasse entfernt, als frischer Kiesschlieg aus den Trichtern nachrollt. Die in den Ofen tretende Luft streicht über die Erzschichten auf den unteren 4 bis 5 Platten aufwärts, wärmt sich dabei vor, verlässt mit etwas Schwefligsäure gemengt den Ofen, steigt in einem Kanal

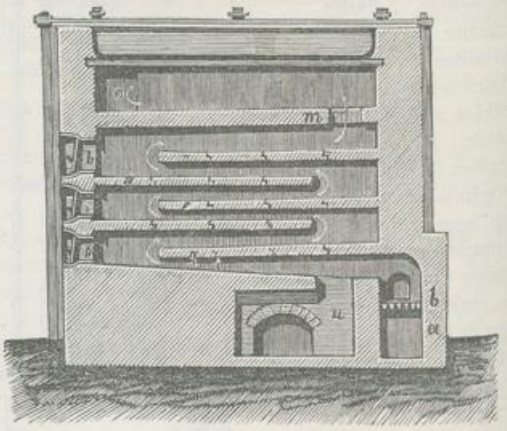
1) J. 1871, 214; 1876, 297; 1878, 302; 1886, 257.

empor, erwärmt sich hier noch an vorhandenen Gasabführungsröhren, tritt dann oben in den Ofen, zieht nach unten, die heissen Röstgase treten aus dem Röstofen in zwei schachtförmige Kanäle und gehen dann nach der Bleikammer. Diese Oefen werden nur noch wenig verwendet.

Für Feinkies ist besonders beliebt der Plattenofen von Malétra. In diesem Ofen (Fig. 336 zeigt denselben im Längendurchschnitt) wird der den aufwärtssteigenden Gasen entgegengeführte Feinkies von Platte zu Platte hinabgearbeitet. Um

Fig. 335.

Fig. 336.

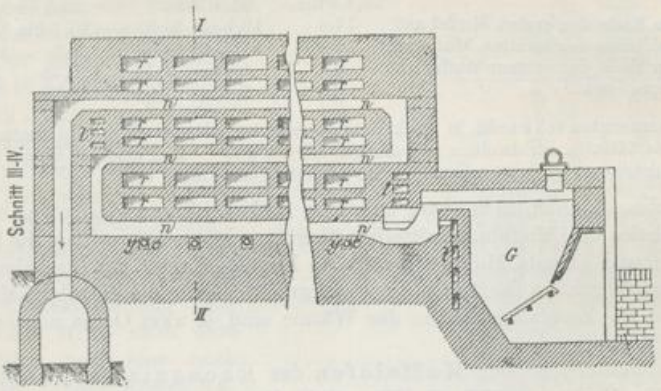


ihn in Betrieb zu setzen, dient der Rost *a* mit Feuerthür *b*, die man jedoch vermauert, sobald der Ofen glühend geworden ist. Man beschickt die obere Platte mit Feinkies und schafft es durch die Arbeitsthüren *h*, *i* und *k* etwa alle 2 Stunden auf eine niedrigere Platte, bis schliesslich die Abbrände die untere Platte bei *u* verlassen. Die Röstgase ziehen in entgegengesetzter Richtung über alle Platten hin.

Rösten der Blende. Der Ofen von Eichhorn und Liebig besteht aus einer grösseren Anzahl vollkommen von einander getrennter 6- oder mehrsohliger Röstkammern *r* (Fig. 337 und 338), welche durch die einem Generator *G* entnommenen, die Züge *n* durchstreichenden Feuergase von aussen geheizt werden. Um die Wärme in den langgestreckten Feuerzügen genügend vertheilen zu können, wird an drei verschiedenen Stellen durch Kanäle *l* erwärmte Verbrennungsluft den Generatorgasen zugeführt. Die auf der Decke des Ofens durch die ausstrahlende Wärme des Mauerwerkes vorgewärmte Blende gelangt durch den Trichter *t* jeder einzelnen Röstkammer auf die oberste Sohle und wird dort gleichmässig ausgebreitet. Von da wird das Erz nach 6- bis 8stündigem Verweilen auf die zweite Sohle gebracht, nach derselben Zeit nach der zunächst darunter liegenden Sohle, durch die bald hinten, bald vorn liegenden Unterbrechungen *a* des Bodens weiter befördert, während die oberen Sohlen durch den Trichter immer wieder mit neuem Erze beschickt werden. Das Erz verweilt demnach, je nach seiner Beschaffenheit, 36 bis 48 Stunden im Ofen, ehe es abgeröstet durch den Abfallkanal *k* den Ofen verlässt und in den Abkühlungsraum *o* fällt. Zur Erreichung einer vollständigen Abröstung auf der 6. Sohle muss die zugeführte Luft stark vor-

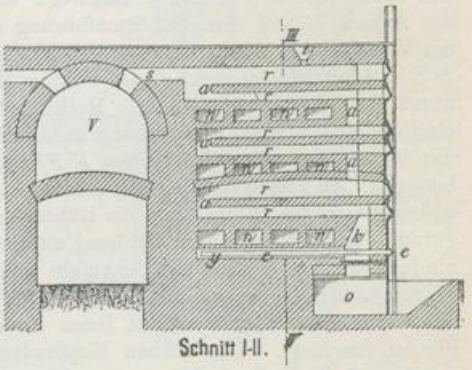
gewärmt werden. Zu diesem Zwecke sind die Ofenöffnungen möglichst luftdicht verschlossen, so dass die Röstluft gezwungen ist, ihren Weg durch ein unter jeder Röstkammer angebrachtes Rohr *e* zu nehmen und so, in den in der Sohle des untersten Feuerzuges ausgesparten kleinen Kanälen *y* herstreichend, stark erhitzt wird. Die Zu-

Fig. 337.



strömung der Luft kann für jede Röstkammer durch einen an der Mündung des Rohres *e* angebrachten Schieber genau geregelt werden. Die erhitzte Röstluft nimmt ihren Weg durch den Abfallkanal *k* über die Erzlagen — entgegengesetzt der Bewegung derselben — hinweg, hierbei immer an Schwefel reichere Beschickung antreffend, durch deren Oxydation sie sich mit Schwefligsäure sättigt, und gelangt endlich durch den Kanal *s* zu der sämmtlichen Röstkammern gemeinsamen Flugstaubkammer *V*, aus welcher die Röstgase ihren Verwendungszwecken zuströmen.

Fig. 338.



Auf der Rhenania bei Aachen hat sich nach Hasenclever (J. 1886, 259) der Uebelstand gezeigt, dass die Platten dieser Oefen oft ausgewechselt werden müssen.

Die Röstöfen der Gesellschaft Rhenania in Stolberg bestehen aus einer Reihe über einander liegender Muffeln, welche von Feuerungsgasen umspült werden. Die indirecte Hitze genügt für die vollständige Abröstung der Zinkblende. Die Erze werden in gemahlenem Zustand oben auf den Ofen gebracht, durch Trichter in die obere Sohle eingefüllt und von dort allmählich durch den Arbeiter von Muffel zu Muffel weiter geschafft und bis zum Ende der unteren Sohle unter häufigem Umrühren vollständig entschwefelt. Die Luft tritt bei den Arbeitsthüren ein, geht bei Berührung mit dem glühenden Erz in Schwefligsäure über, welche in besonderen, den Arbeitsthüren gegenüberliegenden Kanälen hochgeführt wird und in die Bleikammer gelangt. Durch diese Kanäle wird der Gasabzug ein ungehinderter und ermöglicht die Anordnung, eine Reihe von Röstöfen

in dieselbe Bleikammer zu leiten, was bei wagrechter Führung heisser Röstgase schwieriger zu bewerkstelligen ist.

In 24 Stunden liefert der Ofen, an welchem je 2 Mann in jeder zwölfstündigen Schicht arbeiten, 30 bis 40 hk geröstete Blende, je nach der Beschaffenheit derselben. Der Kohlenverbrauch beträgt einstweilen täglich 980 k Förderkohlen. Es werden die Oefen theils mit Gasfeuerung, theils mit Planrost betrieben. Die Ablösung der Zinkblende erfolgte allmählich und sank bei einem Schwefelgehalt im rohen Zustande von

	19,2 Proc.	26,8 Proc.	26,5 Proc.
am Ende der ersten Muffel auf .	17,6	19,1 bis 21,9	15,4 bis 21,3
am Ende der zweiten Muffel auf	12,0	11,2 „ 14,3	9,9 „ 12,4
am Ende der dritten Muffel auf .	3,4	1,02 „ 1,48	0,75 „ 1,06
abgeröstet	0,6	0,35 „ 1,02	0,75 „ 1,06

Die Temperatur schwankt je nach dem Schwefelgehalt der Erze und betrug in der ersten Muffel 580 bis 690°, in der zweiten und dritten 750 bis 900°. Bei reichen Erzen ist die mittlere Muffel am heissesten, bei armen herrscht die höchste Temperatur unten. —

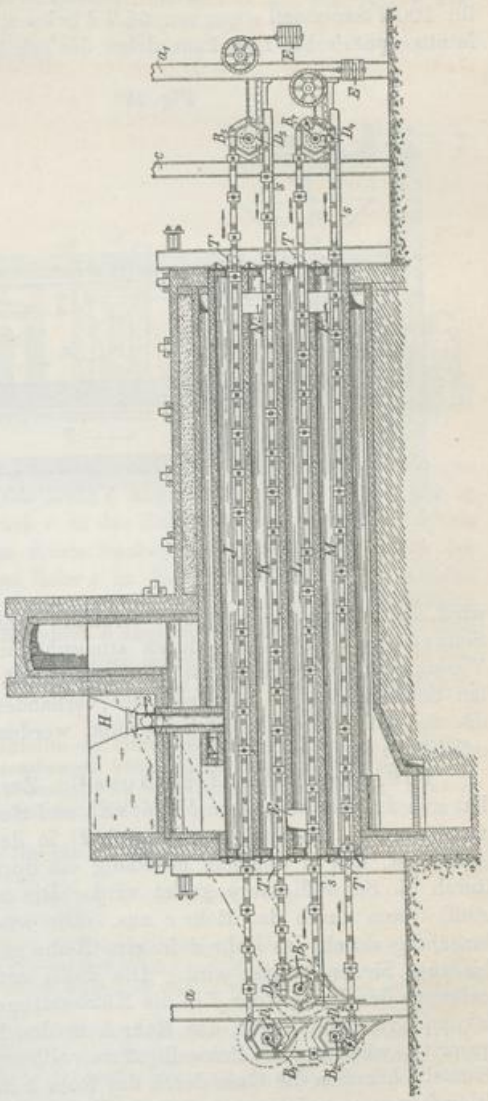
Neuerdings werden in Stolberg und Oker a. H. bei Erzen von hohem und mittlerem Schwefelgehalte drei Muffeln unmittelbar übereinander gelegt, so dass die Feuergase nur die unterste und oberste Muffel bespülen. Nur bei Erzen von verhältnissmässig geringem Schwefelgehalte führt man die Feuergase noch um die einzelnen Muffeln herum. Im Interesse des Zusammenhaltens der Wärme sind je zwei Oefen mit der Hinterseite aneinander gebaut.

Beachtenswerth ist der Muffelofen der Rhenania zum Rösten von Blende u. dgl. Die Muffeln *J K L M* (Fig. 339) liegen übereinander und werden von einem Feuerzug umspült. Die Achsen *B* sind auf der einen Seite in Lagern an den feststehenden Ständern *a* eingelegt, während auf der anderen Kopfseite des Ofens die Achsen *B* auf einer Schlittenführung zwischen Ständer a^1 und c gelagert sind und ein Verschieben in der Horizontalen ermöglichen. Auf den Achsen *B* sind die Sterne $D\,D^1\,D^2$ befestigt und auf diesen Sternen liegt eine Kette ohne Ende. Die Kette wird durch Gewichte, welche mittels Rolle und Kette in den Achsen B^4 und B^5 in Verbindung stehen, stets in Spannung gehalten, damit dieselbe immer in wagrechter Lage die Sohlen bestreicht. Die Ketten $F\,F^1$ sind durch die Stücke $G\,G^1$ mit einander verbunden. An diesen Verbindungsstücken sind auch die Rührer und Schaufeln befestigt, und zwar in der Weise, dass die Rührer und Schaufeln zur Wirkung kommen, gleichgültig, ob die Kette durch Drehung um den Stern ihre Lage verändert. An den Verbindungsstücken *G* sind die Schaufeln und an G^1 die Rührer angebracht. Die Verbindungsstücke werden, um ein leichtes Auswechseln der schadhaften Rührer und Schaufeln zu ermöglichen, mit ihren Enden schwalbenschwanzförmig in die Kettenglieder eingelegt. Die offenen Kopfenden des Ofens werden durch Klappthüren *T*, welche sich von selbst schliessen, nachdem ein Rührer oder eine Schaufel den Ofen verlassen hat oder in den Ofen wieder eingetreten ist, geschlossen, und zwar sind die Klappthüren so angebracht, dass sich dieselben in der Bewegungsrichtung der Ketten $F\,F^1$ öffnen. Der Antrieb erfolgt von einer besonderen Betriebskraft vermittels der Rolle *R*. (J. 1892, 261.) — Der Ofen ist noch nicht ausgeführt.

Der mechanische Röstofen der Gesellschaft Vieille Montagne (J. 1883, 263) ist in Oberhausen in Betrieb. Dieser Blenderöstofen besteht aus mehreren übereinander liegenden Rostsohlen *A* (Fig. 340 und 341 S. 392), an welche sich eine viereckige Rostfläche *B* anschliesst. Das in den Trichter *a* geschüttete zerkleinerte Erz wird mittels zweier Walzen nach und nach durch Kanäle *k* auf die oberste Röstsohle geschafft, um mittels der sich drehenden Schürhaken auf die darunter liegenden Röstflächen befördert zu werden. Die Feuergase der Feuerung *F* bestreichen den Herd *B*, dann die einzelnen Röstsohlen *A* und entweichen durch die Staubkammer *C* in den Abzugskanal *S*.

Die Schürvorrichtung besteht aus einer senkrecht durch den Ofen gehenden Achse *b*, deren Querstangen *e* die Schüreisen tragen. Der Abschluss zwischen der Achse und dem Ofen geschieht mittels Asbestpackung. Die Achse *b* befindet sich in einer eisernen Hülse *g*, an welcher sie an verschiedenen Stellen befestigt ist. In dem Zwischenraume zwischen *g* und *b* steigt von unten Kühlluft empor und verhindert dadurch ein zu schnelles Zerstören der Hülse *g*. Die gezahnten Schüreisen *m* sind in der radialen Richtung an den Armen *e* befestigt und dienen lediglich zum Durchrühren des Erzes. Die glatten Schürhaken *f* dagegen sind schräg zur radialen Richtung des Armes *e* eingesetzt und bewirken den Transport des umgerührten Erzes je nach ihrer Winkelstellung entweder von der Mitte nach dem Umfange oder von hier nach der Mitte der runden Röstsohlen. Durch eine in der Mitte oder an dem Umfange entsprechend der Winkelstellung der Schürhaken *f* angebrachte Oeffnung in der Röstsohle fällt das durch einander gerührte Erz auf die darunter liegende Röstsohle, wird hier abermals durch die Schüreisen *m* umgerührt und durch die Schürhaken *f* wieder nach der Oeffnung zur nächstliegenden Röstsohle befördert, schliesslich zur Todtröstung auf den Herd *B*.

Fig. 339.



Aehnlich ist der mechanische Röstofen von Frasch (J. 1894), welcher sich in Amerika bewähren soll, während die Blenderöstöfen von Preis (J. 1892) und Landsberg (J. 1899) einen langen Herd haben. Letzterer war voriges Jahr auf einer Zinkhütte in Oberschlesien in Bau.

Zusammensetzung der Röstgase. Nach der Gleichung:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

erfordern 480 k Schwefeleisen $(11 \times 32) = 352$ k oder $(11 \times 22{,}3) = 245{,}3$ cbm Sauerstoff und geben $(8 \times 64) = 512$ k oder $(8 \times 22{,}3) = 178{,}4$ cbm Schweflig-

säure [1]). Man erhält also nicht — wie beim Verbrennen von Schwefel — denselben Raumtheil Schwefligsäure, sondern für 100 *l* Sauerstoff nur 72,7 *l* Schwefligsäure. Bei Blende:

$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2$$

für 100 *l* Sauerstoff sogar nur 66,7 *l* Schwefligsäure. Beim Verbrennen von Schwefel in atmosphärischer Luft kann daher das erhaltene Gasgemisch theoretisch 21 Vol.-Proc.

Fig. 340.

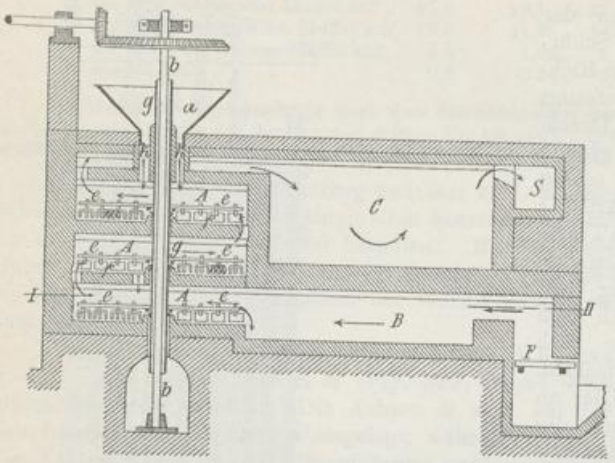
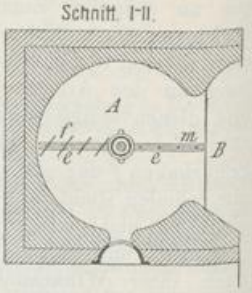


Fig. 341.

Schnitt I-II.



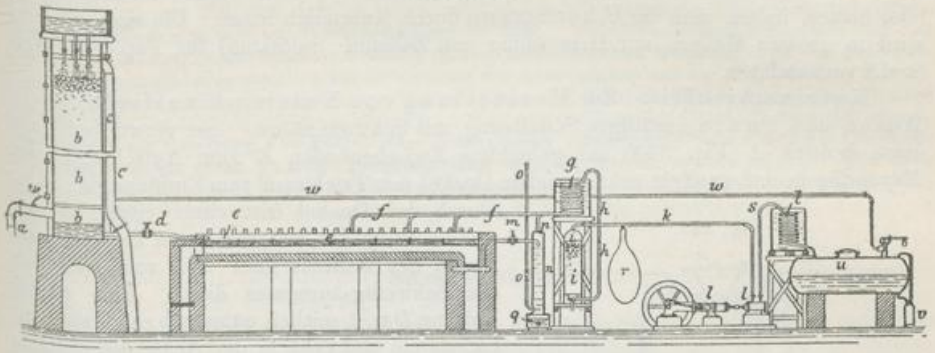
Schwefligsäure enthalten, während die Röstgase von Schwefelkies nur 16 und von Blende 15 Proc. Schwefligsäure enthalten können. Thatsächlich wird aber dieser Gehalt nicht erreicht, weil immer ein Theil der Schwefligsäure Schwefelsäure (SO_3 oder durch atmosphärische Feuchtigkeit H_2SO_4) bildet. Beim Verbrennen von Schwefel ist diese Schwefelsäurebildung meist gering, sie beträgt aber bei Schwefelkies bis 20 Proc. der vorhandenen Schwefligsäure (vgl. S. 406). Soll die Schwefligsäure als solche benutzt werden, so bedingt dieser Umstand natürlich erhebliche Verluste.

Flüssige Schwefligsäure [2]). Zur Herstellung von flüssiger Schwefligsäure hat sich das Verfahren von Hänisch und Schröder bewährt. Man lässt die Röstgase oder dgl. durch Rohr *a* (Fig. 342) in den Thurm *b* treten, der mit Koksstücken gefüllt ist, und in welchem beständig ein Sprühregen kalten Wassers herabrieselt, wodurch die Schwefligsäure gelöst wird. Die nicht gelösten Gase (Stickstoff und Sauerstoff) treten durch das Rohr *c* aus. Die wässerige Lösung von Schwefligsäure fliesst beständig durch das Rohr *d* in eine Reihe geschlossener Bleipfannen *e*, in welchen sie bis zum Sieden erhitzt wird. Die dabei entweichenden Dämpfe von Schwefligsäure gelangen durch das Rohr *f* in die Kühlschlange *g*, welche von kaltem Wasser umgeben ist, und von hier durch das Rohr *h* in den Kessel *i*, in welchen Schwefelsäure eingespritzt wird, um die Schwefligsäure vollkommen von Wasser zu befreien. Von dem Kessel *i* kommen die Gase durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. — Die Flüssigkeit in den Bleipfannen *e*, welche noch geringe Mengen Schwefligsäure in Lösung enthält, gelangt zu weiterer Behandlung durch das Rohr *m* in den Behälter *n*, in welchem Bleidrahtnetze angebracht sind, und fliesst hier in Form eines Sprühregens einem Dampfstrahl

1) Vgl. F. Fischer: Stöchiometrie (Hannover, 1875).
2) J. 1884, 271; 1886, 267; 1887, 497; 1888, 397.

entgegen, welcher durch das Rohr *o* eingeführt wird. Die dadurch freiwerdenden Dämpfe von Schwefligsäure werden durch das in das Rohr *f* mündende Rohr *p* abgeführt, durchziehen ebenfalls die Kühlschlange *g* und den Kessel *i* und vereinigen sich in der Pumpe *l* mit den übrigen Schwefelsäuredämpfen. — Das in der Schlange *g* ver-

Fig. 342.



flüssigte Wasser fliesst durch Rohr *p* in den Behälter *n* zurück und wird mit dem übrigen Inhalt des Behälters *n* bei Bedarf durch das Rohr *q* abgelassen. — Um den Druck in der Einrichtung zu regeln, ist der Taffetsack *r* in das Rohr *k* eingeschaltet, wobei die Bewegung der Pumpe *l* nach der Grösse dieses Sackes geregelt wird. Die in der Pumpe *l* gepressten Gase treten durch das Rohr *s* in die Kühlschlange *t* und werden dort verflüssigt. Aus der Kühlschlange *t* fliesst die Säure in den Kessel *u*, aus welchem sie in starke, zur Versendung geeignete Flaschen *v* abgelassen wird. — Um die mitgeführten Gase (Sauerstoff und Stickstoff) gelegentlich abführen zu können, ist an den Kessel *u* ein mit Ventil versehenes Rohr *w* angeschlossen, durch welches dieselben in den Absorptionsthurm *b* geleitet werden.

Das Verfahren wird u. a. auf der Zinkhütte zu Hamborn bei Oberhausen ausgeführt. Die Schwefligsäure wird von hier aus in Kesselwagen von 100 hk Inhalt oder sogenannten Bomben von 5 hk Inhalt verschickt und vortheilhaft in Eisfabriken (S. 375), in Zuckerfabriken zur Saturation, sowie in Papierfabriken zur Herstellung von sogenanntem Sulfitstoff verwendet.

Das Verfahren verdient auch Beachtung für die Verwerthung der Schwefligsäure, welche beim Schmelzen von Glas aus Sulfat:

$$Na_2SO_4 + C + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO + SO_2,$$

bei der Herstellung von Ultramarin u. dgl. entweicht.

Eigenschaften. Schwefligsäure (d. h. Schwefeldioxyd) ist ein stechend riechendes farbloses Gas, welches durch Druck oder starke Abkühlung verflüssigt wird (vgl. S. 377). 1 *l* Wasser löst bei 0° 79,8 (= 229 g), bei + 10° 56,6 und bei + 20° 39,4 *l* Schwefligsäure. (Vgl. J. 1899, 357.)

Schwefligsäure ist ein heftiges Blutgift. Schwefligsäurehaltige Luft wirkt nach Lehmann (J. 1893) bei 0,012 ‰ noch wenig lästig, bei 0,03 ‰ aber sehr unangenehm. Von Schwefelwasserstoff sollten höchstens 0,01 Proc. in der Luft enthalten sein, schon 0,1 Proc. wirkt rasch tödtlich. (J. 1892, 288.)

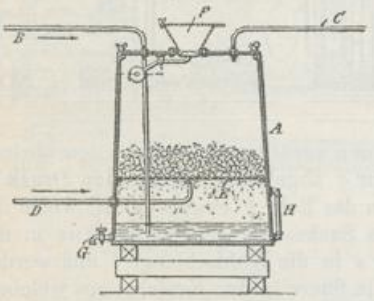
Anwendung. Die Schwefligsäure dient besonders zur Schwefelsäurefabrikation, ferner in der Papierfabrikation, zur Darstellung von Sulfat aus Chlornatrium, zum Aufschliessen von Alaunschiefer bei der Alaunfabrikation; zum Conserviren (Schwefeln) der eingemachten Früchte, des Bieres und Weines, des Hopfens, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Zuckerfabrikation, als Desinfectionsmittel, zur Eisbereitung, zum Bleichen von thierischen Stoffen (Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), von Korb- und Strohgeflechten u. dgl.

Die Schwefligsäure, als Hüttenrauch u. dgl.[1]) ist von verheerender Wirkung auf die Pflanzen, namentlich sind Coniferen überaus empfindlich gegen Schwefligsäure. Von den dagegen vorgeschlagenen Mitteln hat sich nur das Verfahren von Hänisch und Schröder (S. 393) und das mit Kalk bewährt.

Calciumsulfit, $CaSO_3$, bez. Calciumbisulfit wird erhalten, wenn durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelkies erhaltene Schwefligsäure in mit Kalksteinen gefüllte Thürme geleitet wird, während von oben Wasser herunterrieselt, oder besser, indem man die Schwefligsäure durch Kalkmilch leitet. Die saure Lösung wird in grossen Mengen zur Herstellung von Zellstoff (Sulfitstoff) für Papierfabriken (s. d.) verwendet[2]).

Natriumbisulfit. Zur Herstellung von Natriumbisulfit behandeln Basse und Faure gesättigte Sodalösung mit Schwefligsäure. Sie verwenden dazu einen Bottich *A* (Fig. 343) mit gelochtem Zwischenboden *E* zum Aufschütten der Krystallsoda und gasdicht schliessendem Deckel mit Trichter *F* zum Einfüllen der Soda. Durch den Deckel tritt eine Leitung *B* ein, welche durch den Zwischenboden bis nahe zum Boden des Bottichs geht und zum Einleiten des Schwefligsäuregases dient. Eine zweite Leitung *D* tritt seitlich unterhalb des Zwischenbodens ein und geht in der Achse des Bottichs bis nahe zum Zwischenboden; sie dient zum Einleiten des Wasserdampfes. Vom Deckel geht ein Abzug *C* für die entwickelte Kohlensäure, überschüssige Schwefelsäure bez. die verunreinigenden Gase ab. Am Boden ist der Bottich mit einem Ablasshahn *G* ausgestattet (J. 1899). Das zweifach schwefligsaure Natrium, Natriumbisulfit, Bisulfit-Antichlor oder Leukogen, $NaHSO_3$, findet anstatt des thioschwefelsaurem Natrium als Antichlor der mit Chlor gebleichten Stoffe (Holzmasse, Papier, Stroh, Lumpen, Gespinnste und Gewebe aus Hanf, Leinen, Baumwolle und Jute), sowie zum Bleichen und Waschen der Wolle Anwendung. Als Mittel zur Conservirung von Bier, Wein, Fleisch, Eidotter für die Zwecke der Weissgerber u. dgl. wird es ebenfalls benutzt.

Fig. 343.



Natriumthiosulfat (früher unterschwefligsaures Natrium oder Natriumhyposulfit genannt), $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$. Nach E. Kopp stellt man zunächst thioschwefel-

---

1) J. 1881, 168; 1883, 273; 1884, 303; 1899, 116; — J. v. Schröder und C. Reuss: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch (Berlin, Parey).

2) Die Bestimmung der freien Schwefligsäure (bez. Bisulfit) neben Sulfiten geschieht durch Titration mit Jodlösung entsprechend den Zersetzungsgleichungen:

1. $SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2JH$
2. $Na_2SO_3 + H_2O + 2J = Na_2SO_4 + 2JH$
3. $CaSO_3 + SO_2 + 3H_2O + 4J = CaSO_4 + H_2SO_4 + 4JH$.

Es entsteht eine dem angewandten Jod äquivalente Menge Jodwasserstoff, die Schwefligsäure wird zu Schwefelsäure. Ist die Schwefligsäure frei gewesen, so entsteht eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure, war sie gebunden, so bleibt auch die Schwefelsäure gebunden. Wenn man nun am Schlusse der Titration mit Jod die Gesammtmenge der freien Säuren auf alkalimetrischem Wege bestimmt und von dieser diejenige der Jodwasserstoffsäure abzieht, so hat man die Menge der gebildeten freien Schwefelsäure und damit auch der freien Schwefligsäure. — Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes der Kiesofengase, indem die von der Schwefligsäurebestimmung der Gase herrührende entfärbte Jodlösung mit $^1/_{10}$-Natron austitrirt wird. Was davon mehr gebraucht wird als den aus SO_2 und Jod gebildeten Säuren entspricht, zeigt die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure an. (Vgl. S. 406.) — Lunge bestimmt die Gesammtsäure alkalimetrisch (J. 1890, 445).

saures Calcium dar, indem man Schwefligsäure auf das beim Auslaugen der Rohsoda zurückbleibende Calciumsulfuret der Sodafabriken (vgl. diese) einwirken lässt, und das so erhaltene Kalksalz durch eine Lösung von Natriumsulfat zersetzt, wobei sich Gyps niederschlägt und thioschwefelsaures Natrium in Lösung bleibt.

Es hat die technisch wichtige Eigenschaft, mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelsalz (thioschwefelsaures Silber-Natrium $NaAgS_2O_3$) zu bilden und deshalb unlösliche Silberverbindungen, wie Jodsilber und Chlorsilber, mit Leichtigkeit aufzulösen, daher seine Anwendung in der Photographie und zur Silbergewinnung (S. 284). Thioschwefelsaures Natrium löst Jod in grosser Menge, daher seine Anwendung in den jodometrischen Methoden. In den Schwefelsäurefabriken findet es zuweilen zur Entfernung der Arsenigsäure aus der Kammersäure Anwendung, indem es mit der Arsenigsäure zu Schwefelarsen und Natriumsulfat sich umsetzt. Endlich benutzt man das thioschwefelsaure Natrium auch zur Darstellung des Quecksilber- und Antimonzinnobers, zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin), beim Färben der Wolle mit Eosin, sowie (nach Lauth, 1875) als Beize beim Wollfärben mit Methylgrün. Das thioschwefelsaure Blei wird als Bestandtheil der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen angewendet; auch die Kupferverbindung ist zu gleichem Zwecke in Vorschlag gebracht worden.

Schwefelsäure.

Rauchende Schwefelsäure. In der Rothglühhitze werden die schwefelsauren Salze unter Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen (oder von Schwefligsäure und Sauerstoff) zersetzt, mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. Eisenvitriol zerfällt in der Rothglühhitze in Eisenoxyd, wasserfreie Schwefelsäure und Schwefligsäure: $2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$. Da derselbe praktisch nicht vollständig entwässert wird, so erhält man die sog. rauchende Schwefelsäure, ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure (Anhydrid oder Trioxyd SO_3) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) oder auch ein Gemenge von Schwefelsäure mit Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, in wechselnden Verhältnissen. In den Vitriolölfabriken Böhmens benutzt man zur Darstellung des Vitriolöls den sehr unreinen Eisenvitriol, der schon wesentlich Ferrisulfat enthält: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$.

Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure lässt man in Böhmen Vitriolschiefer durch Liegen an der feuchten Luft verwittern und laugt sie dann aus. Die erhaltene Lauge wird bis zur Trockne abgedampft und in Kesseln möglichst entwässert. Die Salzmasse (Vitriolstein oder Rohstein) wird in Flammöfen noch weiter erhitzt, um sie zu entwässern und das darin noch in reichlicher Menge enthaltene Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen. Der erhaltene calcinirte Vitriolstein wird in dem Galeerenofen geglüht. Derselbe enthält zwei Reihen von irdenen Kolben, deren Hälse so eingemauert sind, dass die Mündungen der Vorlagen in dieselben eingeführt und verkittet werden können. Die Kolben werden mit je 1,25 k der Masse beschickt, die zuerst übergehende Schwefligsäure enthaltende wasserhaltige Schwefelsäure wird gewöhnlich nicht aufgefangen. Beginnen aber weisse Nebel von wasserfreier Schwefelsäure sich zu zeigen, so legt man die Vorlagen, welche ungefähr 30 g Wasser enthalten, vor und beginnt die Destillation, nachdem die Fugen mit Kitt lutirt worden sind. Nach 24 bis 36 Stunden ist die Destillation beendigt. Die Kolben werden von Neuem gefüllt und bei beginnender Destillation dieselben Vorlagen mit der schon übergegangenen Säure abermals vorgelegt. Nach viermaligem Abtreiben hat das Vitriolöl die erforderliche Concentration. In den Retorten bleibt als Rückstand rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd (Colcothar, Caput mortuum Vitrioli, Pariser Roth). — Das Verfahren ist durch das neue Anhydridverfahren (S. 426) bedeutungslos geworden.

Natriumbisulfat ($NaHSO_4$) gibt beim Erhitzen bis zum Schmelzen Wasser ab unter Bildung von pyroschwefelsaurem Natrium: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$, welches bei weiterem Erhitzen (bei etwa 600°) in Schwefelsäureanhydrid und in neutrales Sulfat sich spaltet: $Na_2S_2O_7 = SO_3 + Na_2SO_4$. Das sich entwickelnde Schwefelsäureanhydrid leitet man in Schwefelsäure. — Wolters empfiehlt zur Darstellung des Anhydrids ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zu erhitzen. Noch unter der Rothglühhitze wird Schwefeltrioxyd frei und ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bleibt zurück, das in bekannter Weise in seine beiden Bestandtheile getrennt wird und dann in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehrt. (J. 1881, 166; 1884, 300.)

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure ist eine hellbraune dickflüssige ölähnliche Flüssigkeit von 1,86 bis 1,89 spec. Gewicht. In der Kälte schiesst daraus bei genügender Concentration Pyroschwefelsäure als krystallinische, bei 35° schmelzende Masse an, welche bei gelinder Erwärmung in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure zerfällt ($H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4$). Man benutzt sie zum Auflösen des Indigs (4 Th. rauchender Schwefelsäure lösen 1 Th. Indig); in neuerer Zeit findet sie in grösserer Menge in der Verarbeitung der Ozokerite und bei der Darstellung verschiedener Theerfarbstoffe (s. d.) ausgedehntere Anwendung.

Festes Vitriolöl, Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, bildet sich durch Auflösen von 1 Mol. Anhydrid (S. 425) in 1 Mol. Schwefelsäure: $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$.

Gewöhnliche Schwefelsäure[1]). Weitaus die meiste Schwefelsäure wird noch durch Oxydation der beim Verbrennen von Schwefel (S. 386), namentlich aber beim Rösten von Kiesen und Blende (S. 388) erhaltenen Schwefligsäure mit Salpetersäure gewonnen. Nach der Gleichung

$$S_2 + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4$$

erfordern 64 k Schwefel 67 cbm Sauerstoff oder 320 cbm atmosphärische Luft nebst 36 k Wasserdampf zur Bildung von 196 k Schwefelsäure. Aus den Erörterungen S. 410 ergibt sich, dass für die Herstellung von Schwefelsäure die Röstgase auf 100 Vol. Schwefligsäure mindestens 50 Vol. Sauerstoff enthalten müssen. Thatsächlich muss überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein, wenn die S. 409 besprochenen Reactionen nicht gar zu langsam vor sich gehen sollen. Unter Berücksichtigung der bereits gebildeten Schwefelsäure enthalten daher die in die Bleikammern eingeleiteten Gase aus Schwefel etwa 12 Vol.-Proc., bei Schwefelkies etwa 7, bei Blende 6 bis 7 Proc. Schwefligsäure.

Bleikammern liefern z. B. noch die meiste Schwefelsäure[2]).

Calvert und Johnson (J. 1863, 210) fanden, dass das Blei durch Schwefelsäure um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist. Cookson (J. 1882) fand, dass starke Säuren bei hoher

---

1) Geschichte. Anfang des 17. Jahrhunderts machte Angelus Sala die Beobachtung, dass beim Verbrennen von Schwefel in einem feuchten Gefässe bei überschüssiger Luft sich Schwefelsäure bilde; er stellte nach diesem Verfahren in der Apotheke Schwefelsäure dar. Einige Zeit nachher (etwa 1620) setzte man auf den Rath von Lefèvre und Lemery zu dem Schwefel eine gewisse Menge von Salpeter, um die Verbrennung zu befördern. Dieser Vorschlag fand in England, wo er durch Cornelius Drebbel bekannt geworden war, zuerst im Grossen Anwendung. Ward gründete zu Richmond bei London (gegen 1740) eine derartige Schwefelsäurefabrik; die Ballons, mit denen gearbeitet wurde, hatten eine Fassung von bis zu 300 *l*. Durch dieses Verfahren fiel der Preis der Schwefelsäure, der bis dahin 25 Mark das Kilogramm betrug, auf 4,8 Mark. Gegen das Jahr 1746 ersetzte man auf Vorschlag von Roëbuck und Garbett die Glasballons durch Bleikammern, in deren Mitte auf einer Eisenbahn ein Wagen gefahren wurde, welcher eine grosse Schale aus Schwarzblech trug, auf der man das Gemenge von Schwefel und Salpeter verbrannte. In Folge der Einführung der Bleikammern fiel der Preis der Schwefelsäure auf 0,32 Mark. — In Frankreich entstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammersystem im J. 1766 in Rouen durch einen früheren Spinner aus England, Namens J. Holker. Im J. 1774 führte Lafolie das Einströmenlassen von Wasserdämpfen während der Verbrennung des Schwefels ein. In Deutschland erstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern in Ringkuhl bei Cassel und 1820 eine Fabrik von Reichard in Döhlen bei Dresden (der Preis der Schwefelsäure betrug 1826 in Dresden 2 Mark das Kilogramm). — Gay-Lussac verbesserte 1827 die Schwefelsäurefabrikation wesentlich dadurch, dass er die Absorption der nitrösen Dämpfe durch Schwefelsäure in Koksthürmen bewirkte. — J. Glover führte den nach ihm benannten Thurm in die Schwefelsäurefabrikation ein. — Perret in Lyon verwendete im J. 1832 Pyrite zur Erzeugung der Schwefligsäure, Wehrle und Braun in Oesterreich seit dem J. 1837. In England wendet man erst seit 1838 Kiese an, obgleich 1817 bereits Hill in Deptford sich des Schwefelkieses statt des Schwefels bedient hatte. In Sachsen, auf dem Harze und am Rheine trat gegen das J. 1840 zuerst sog. metallurgische Schwefelsäure (beim Rösten des Bleiglanzes, Kupferkieses, der Zinkblende u. s. w. erhalten) auf. — Vgl. namentlich G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2 Aufl. (Braunschweig, 1893).

2) In der Schwefelsäurefabrik Fouché-Lepelletier zu Javel bei Paris war in den sechziger Jahren eine Kammer aus Guttapercha in Gebrauch (vgl. J. 1863, 200).

Temperatur Antimon haltiges Blei stärker angreifen als reines Blei, schwächere Schwefelsäure bei niederer Temperatur aber weniger stark als Blei ohne Antimon. Burgemeister (J. 1890) beobachtete im Betriebe während 16 Jahren eine Abnutzung von 0,7 mm.

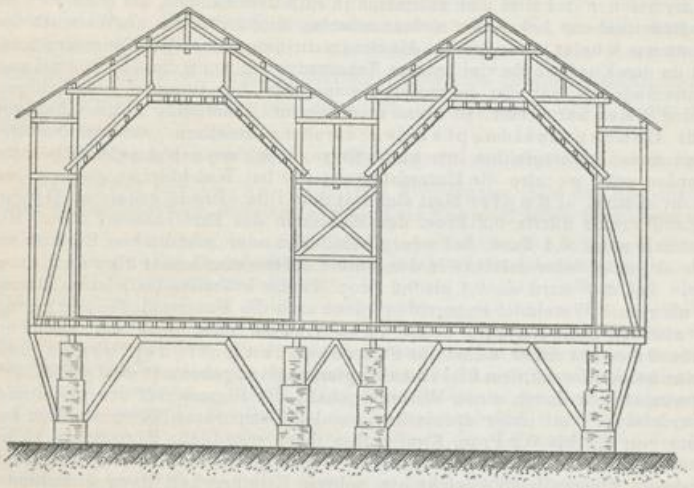
Nach Versuchen von Lunge (J. 1892) ist für weitaus die meisten Fälle in der Schwefelsäurefabrikation das reinste Weichblei das tauchlichste Material zur Construction von Apparaten, in erster Linie für Bleikammern, Reservoire, Thürme u. dgl., aber auch für Concentrationspfannen, jedenfalls wenn diese so angelegt sind, dass das Feuer nicht zuerst die stärksten Pfannen trifft, also die Temperatur nie, auch nur zeitweise, auf 200° oder gar darüber steigen kann. Das reinste Weichblei wird von verdünnter und concentrirter, von reiner und nitroser Säure weniger als alle anderen Bleisorten angegriffen, wenigstens bei Temperaturen oberhalb der gewöhnlichen bis zu 200°. — Ein Zusatz von ganz wenig Antimon (0,2 Proc.) ist nicht oder nicht erheblich schädlich; in der Kälte verhielt sich solches Blei sogar in manchen Fällen eher etwas widerstandsfähiger als das antimonfreie, allerdings nur in unbedeutendem Grade. Wo es darauf ankommt, dem Blei etwas mehr Härte oder Zugfestigkeit zu geben, wird man demnach einen solchen geringen Zusatz von Antimon geben können, aber nur dann, wenn das Blei nur mit kalter Säure in Berührung kommen soll. Bei höherem Gehalte an Antimon wird das Blei viel stärker als Weichblei angegriffen und der Unterschied steigert sich enorm mit Erhöhung der Temperatur. Für der Erhitzung über gewöhnliche Temperatur ausgesetzte Apparate ist also antimonhaltiges Blei durchaus zu verwerfen. Zwar erhöht ein Gehalt von 1 Proc. Antimon die Temperatur, bei der das Blei sich stürmisch in Sulfit verwandelt, um etwa 20°; da aber diese stürmische Reaction nur bei einem ausnahmsweise hohen Gehalte an Wismuth bei Temperaturen vorzukommen scheint, wie sie im Maximum in den heissesten Concentrationspfannen auftreten, und da das Kupfer eine viel bessere Schutzwirkung auch für diesen Fall ausübt, während der Antimongehalt bei der normalen Temperatur der Pfannen eine weitaus schnellere Abnutzung des Bleies hervorruft, so muss man von der Benutzung antimonhaltigen Bleies gerade auch für Concentrationspfannen durchaus abrathen. Antimonhaltiges Blei ist nur für den Fall direct zu empfehlen, wo kalte Säure in hermetisch geschlossenen Behältern aufbewahrt werden soll, wo also die Unterdrückung der bei Weichblei zu starken Gasentwickelung in Betracht kommt. — Kupfer lässt sich mit dem Blei nicht in grösseren Mengen homogen legiren; für die Praxis dürfte 0,2 Proc. das Maximum des Erreichbaren sein. Ein Kupfergehalt von erheblich unter 0,1 Proc. hat wenig nützlichen oder schädlichen Einfluss auf die Haltbarkeit des Bleies gegen Schwefelsäure in der Kälte; ebenso ein Gehalt bis zu 0,2 Proc. in der Wärme bis 100°. Bei 200° wird ein 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer enthaltendes Blei im Durchschnitt etwas weniger als reines Weichblei angegriffen; doch sind die Unterschiede stets gering, und gegenüber einer nitrosen Schwefelsäure meist verschwindend oder nach der entgegengesetzten Richtung gehend; es hat daher selbst für Säureconcentrationspfannen unter gewöhnlichen Umständen keinen Zweck, dem Blei einen Kupfergehalt zu geben. (Vgl. J. 1895, 395.) Wenn aber das Blei (vermuthlich durch einen Wismuthgehalt) die Eigenschaft der plötzlichen Zerstörung durch Schwefelsäure weit unter der dafür normalen Temperatur (260°) erhalten hat, dann vermag ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer ihm diese schädliche Eigenschaft zu benehmen. Wenn man also für die heissesten Pfannen ganz sicher gehen will, so mag man ihnen jenen Kupfergehalt geben. Oberhalb 200° wirkt ein solcher Kupfergehalt ganz entschieden stark schützend auf die Abnutzung des Bleies ein, was für die freilich selten vorkommenden Fälle, wo Blei in Berührung mit Schwefelsäure auf solche Temperaturen erhitzt werden soll, berücksichtigt werden muss. — Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff (Oxyden) ist stets sehr unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. — Die bei der längeren Berührung mit Schwefelsäure beobachtete Gasentwickelung steht nicht im mindesten Verhältniss zu der wirklichen Abnutzung verschiedener Bleisorten; sie ist beim Weichblei am grössten, bei dem weit mehr angegriffenen Hartblei am geringsten. — Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration, langsam bis zu derjenigen von gewöhnlicher (sog. „englischer") Schwefelsäure (etwa 96proc. H_2SO_4), dann aber äusserst rasch. Schon eine Säure von etwa 99proc. H_2SO_4 (technisches „Monohydrat") darf durchaus nicht in Bleigefässen behandelt werden, noch weniger rauchende Säuren. — Salpetersäure von 1,37 bis 1,42 spec. Gew. greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwas mehr, doch kaum mehr als 96proc. Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpetersäure haben äusserst wenig Einwirkung auf Blei. — Nitrose Schwefelsäure greift im concentrirten Zustande alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Schwefelsäure an. Bei verdünnterer Säure (1,72 bis 1,76) ist der Angriff etwas schwächer als bei reiner Säure, in Folge des Entstehens einer dichten Schicht von Bleisulfat. Bei noch verdünnteren Säuren, wo sich aus der Nitrosylschwefelsäure freie salpetrige Säure und Salpetersäure bildet, ist der Angriff wieder stärker. Vergleicht man die nitrosen Säuren untereinander, so findet man, dass sie das Blei bei 65 bis 70° am wenigsten angreifen, wenn ihre Concentration zwischen 1,60 und

1,50 spec. Gew. liegt, also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohnehin bei der „Kammersäure“ eingehalten werden; sowohl bei concentrirteren, wie auch bei verdünnteren Säuren leidet das Blei mehr, im letzteren Falle proportional mit der vorhandenen (oder sich bildenden) Salpetersäure.

Mehrfach ist auch beobachtet worden, dass Insecten aus der Ordnung der Coleopteren die Bleiplatten der Kammern durchbohren. Auf Muldener Hütte haben auch Holzwespen Löcher in den Bleiplatten hervorgebracht (J. 1876, 314). Nach G. Lunge (J. 1897) sind die Käfer Tetropium luridum und Hylotrupes Bajolus Bleidurchbohrer.

Die Kammern bestehen aus dem Boden, der eine tellerähnliche Form hat und an allen vier Seiten etwa 36 bis 54 cm hoch nach aufwärts gebogen ist, und den Seitenwänden mit der Decke. Dieselben sind aus einer grösseren Anzahl aneinander gelötheter Platten zusammengesetzt. Die Kammern werden in einem Gerüste befestigt, welches aus Ständern, Riegeln, Bändern und Schwellen zusammengesetzt ist. Man bekleidet zuerst die Seitenständer mit Bleiplatten und löthet sie an den betreffenden Stellen zusammen. Nachdem die Wände vollendet sind, bedeckt man den Boden mit Bleiplatten, ebenso auch die Decke. Man löthet an die Bleiplatten (an der Aussenseite der Kammer) Bleistreifen und befestigt dieselben an das Holzgestell. In der Regel sind die Kammerdecken eben; Hasenclever (J. 1899) empfiehlt die Bleikammern oben dachförmig zu gestalten; Fig. 344 zeigt den Querschnitt durch die Hauptkammern eines doppelten Bleikammersystems der Rhenania in Stolberg. — Der Cubikinhalt eines Kammersystems schwankt zwischen 1000 und 12 000 cbm.

Fig. 344.



Der Boden der Kammer bleibt stets mit Säure bedeckt; die unteren Kanten der Seitenwände tauchen freihängend in die Flüssigkeit ein. Thermometer zur Beurtheilung der Temperatur sind an verschiedenen Stellen der Kammerwände angebracht. Um von der gebildeten Säure Proben nehmen zu können, sind im Innern der Kammer an der einen langen Seite derselben sog. Tische angebracht, welche etwa 1 m über dem Boden eine Bleiplatte mit aufgebogenem Rande tragen. Die auf dieser Platte sich sammelnde Säure tropft durch ein Bleirohr in einen ausserhalb der Kammer befindlichen Glascylinder, in welchem ein Aräometer schwimmt. Die Bleikammern sind fast stets verbunden mit Gay-Lussac-Thürmen und meist auch mit Glover-Thürmen.

Der von Gay-Lussac empfohlene Absorptionsthurm besteht aus einem etwa 10 m hohen Cylinder aus Bleiblech, welcher oben gasdicht geschlossen ist und unten, wie die Bleikammer, in einem mit Säure gefüllten Bleischuh steht. Der Cylinder ist mit groben Koksstückchen angefüllt, neuerdings mit Formsteinen (S. 401). Zur gleichmässigen Vertheilung der zufliessenden Schwefelsäure verwendet man meist das Segner'sche Reactionsrad oder aber die von Lunge empfohlene Vorrichtung (Fig. 345 und 346). Aus dem Hahne *a* läuft die Flüssigkeit in das Mittelgefäss *A*; der Deckel *b* ist lose anzubringen, so dass das Innere von *A* leicht zugänglich bleibt. Unten ist *A* ausgeschnitten, so dass freie Verbindung mit dem weiteren, aber viel niedrigeren Troge *B* stattfindet. Dieser ist ringsum mit Schnauzen *c* versehen, welche

ziemlich dicht neben einander stehen können. Sobald *B* einmal angefüllt ist, müssen die Schnauzen gleichmässig laufen, was durch gute Aufstellung und durch Nacharbeiten der Schnauzen ein für alle mal bewirkt wird. Das Gefäss *B* ist von dem weiteren Troge *C* umgeben, welcher in ebensoviele Kammern zerfällt als Schnauzen *c* vorhanden

Fig. 345.

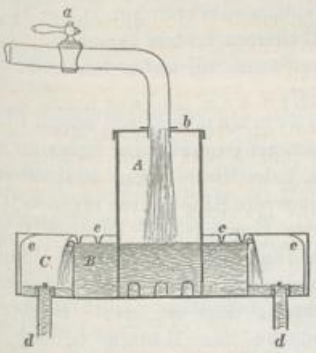
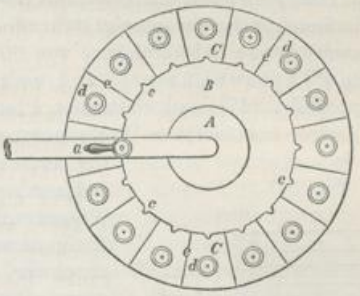


Fig. 346.



sind. Jede Kammer hat im Boden ein mit hydraulischem Verschlusse abgedichtetes Rohr *d*, das in die Decke des Koksthurmes, Plattenthurmes u. dgl. führt. Der hydrauliche Verschluss wird dadurch erreicht, dass die Rohre *d* etwas nach oben hervorragen und mit einer unten nicht dicht schliessenden Kappe bedeckt sind. Die Scheidewände *e* zwischen den einzelnen Kammern werden derart ausgeschnitten, dass bei Verstopfung eines der Vertheilungsrohre *d*, wo natürlich die entsprechende Kammer sich bald füllen muss, deren Inhalt nicht nach aussen, sondern in die beiden daneben befindlichen Kammern überläuft. Die ganze Vorrichtung wird meist aus Blei gemacht, und ist auch dann am leichtesten zu regeln, da man in diesem Falle die Schnauzen *c* am leichtesten nacharbeiten kann; selbstredend ist aber auch die Construction aus Eisen, Steinzeug u. dgl. nicht ausgeschlossen.

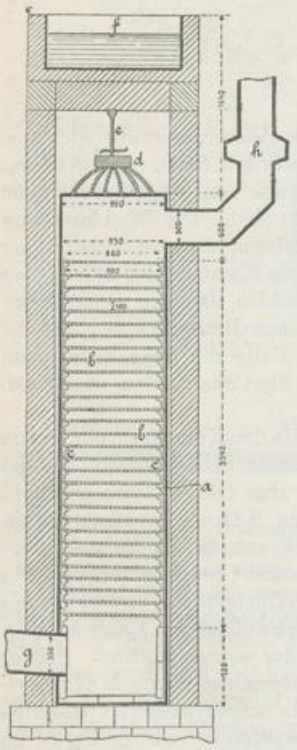
Die aus der Bleikammer kommenden Gase treten unten in den Koksthurm ein, geben ihre Stickstoffsauerstoffverbindungen an die herunterfliessende Schwefelsäure ab und entweichen zum Schornstein, während die Säure (Nitrose) zum Gloverthurm geschafft wird. Nach Lunge (J. 1899) ist die Reaction zwischen Schwefelsäure und Untersalpetersäure eine umkehrbare, indem auch die entstehende Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure einwirkt; in Folge dessen stellt sich in Mischungen von Untersalpetersäure und Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand her, wobei alle 4 Körper, Schwefelsäure, Untersalpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, nebeneinander vorhanden sind. Bei der conc. Schwefelsäure (66° Bé.) ist die Umwandlung der Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure die Hauptreaction; die entgegengesetzte Reaction kommt erst dann zur Geltung, wenn die Menge der Schwefelsäure sehr gering ist im Vergleich mit der der Salpetersäure. — Die Affinität der Schwefelsäure zur Untersalpetersäure nimmt mit wachsendem Wassergehalt sehr rasch ab, so dass bei Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 die Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure auf den ersten Plan tritt; von der hinzugefügten Untersalpetersäure bleibt daher ein grosser Theil frei, obwohl die Menge der Salpetersäure, die sich ja erst bei der Reaction bildet, gering ist. — In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure die der Salpetersäure so weit, dass sämmtliche

Untersalpetersäure so gut wie quantitativ im Zustande von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden ist. Eine Temperatur von 100° verhindert nicht allein die Absorption von N_2O_3, sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose. (J. 1893, 375.)

G. Lunge hat gezeigt, dass Koks zerstörend auf Nitrose einwirkt, unter Bildung von Kohlensäure und Stickoxyd, so dass statt Koks besser Thonplatten u. dgl. verwendet werden. — In der Fabrik von Fikentscher in Zwickau besteht der Absorptionsapparat aus acht über einander gestellten Steinzeugröhren von 0,8 m Höhe und 0,8 m Weite, jede oben offen und mit einem durchlöcherten Boden versehen. In jeder Röhre befinden sich drei geneigt stehende Platten von Steinzeug, auf welchen die tropfenweise einströmende Schwefelsäure von 60° herabrinnt.

Die Plattenthürme von Lunge und Rohrmann sind aus einem bleiernen Mantel *a* (Fig. 347) und thönernen Platten *b* zusammengesetzt; die letzteren werden durch Träger *c* in solcher Weise unterstützt, dass jede Platte ganz unabhängig von der anderen ist und nur die Rippe ihres eigenen Trägers belastet, während das Gewicht der darüber folgenden Träger und Platten von dem senkrechten Theile des Trägers aufgenommen wird. Die Träger lassen sich unschwer so einrichten, dass sie nach Belieben die ganze innere Oberfläche des Mantels bedecken und somit das Blei vor der Abnutzung durch die chemischen Reagentien schützen. Auch kann man den Querschnitt in viel freierer Weise, als bei Thonröhren gestalten, wenn man den Mantel aus Blei macht. Die Speisung durch das Reactionsrad *de* aus dem Behälter *f*, die Zu- und Ableitung der Gase bei *g* und *h* (letzteres Rohr mit einer „Laterne" versehen) bedürfen keiner näheren Erläuterung. (J. 1889 und 1890.) Der Thurm bewährt sich als Gay-Lussac (J. 1897, 428). —

Fig. 347.



Das Denitriren der Nitrose, einer Auflösung von Nitrosulfonsäure, $SO_2.OH.NO_2$, in Schwefelsäure hat den Zweck, die nitrösen Verbindungen wieder in den Kammerprocess einzuführen. Bei den älteren Dinitrirapparaten zerfällt bei der Verdünnung der Nitrose mit heissem Wasser die Nitrosulfonsäure der Nitrose in Schwefelsäure und Salpetrigsäure:

$$2SO_2.OH.NO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Diese Apparate (Etagenapparate, Denitrificator, Kochtrommel) sind aber wohl nur noch da im Gebrauch, wo kein Glover vorhanden ist.

Der Denitrirapparat von J. Glover ist unter dem Namen Gloverthurm gegenwärtig fast allgemein eingeführt (J. 1871, 221; 1877, 240). In erster Linie dient der Gloverthurm als Concentrations- und Abkühlungsapparat, indem die heisse Schwefligsäure in den Thurm geführt wird und Kammersäure den heissen Gasen entgegenströmt. Es wird die Schwefligsäure hierdurch abgekühlt und die Kammersäure concentrirt. Die sich hierbei entwickelnden Wasserdämpfe gehen in die Bleikammer, wodurch eine wesentliche Ersparniss an Dampf beim Kammerprocess stattfindet. Ausserdem dient der Gloverthurm als Denitrificator für die Nitrose, welche letztere durch den Wasserdampf unter Mitwirkung der Schwefligsäure zersetzt wird, so dass die

unten ablaufende concentrirte Schwefelsäure denitrificirt ist und das frei gewordene Stickoxyd wieder in die Bleikammer tritt, wo es wiederum die Bildung der Schwefelsäure vermittelt:

$$2SO_2 . OH . NO_2 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Ausser dieser gebildeten, scheidet sich im Gloverthurm auch noch der grösste Theil der in den Röstgasen bereits vorhandenen Schwefelsäure ab, so dass durch diese Vorrichtung die Leistungsfähigkeit der Bleikammern wesentlich gesteigert wird (J. 1885, 211). Man verwendet den Gloverthurm zuweilen auch noch dazu, die dem Schwefelsäureprocess zuzuführende Salpetersäure einfach mit der Nitrose zusammen einzuführen.

Der Gloverthurm ist aus starken Bleiplatten gebaut und mit einem Holzgerüste umgeben. Zum Schutze der Bleiwandungen ist ein Futter von Scharmottesteinen vorhanden, welches in der unteren Hälfte des Thurmes stärker ist als in der oberen Hälfte. Früher wurde vielfach Quarz als Füllmaterial angewendet; später wurde fast allgemein eine Füllung von säurefesten Normalsteinen oder Platten eingeführt, bis schliesslich Ende der siebziger Jahre die Füllung mit dünnwandigen säurebeständigen Cylindern empfohlen wurde, die jetzt auf fast allen grösseren Werken bevorzugt wird. Während bei der Quarzfüllung anfänglich etwa 12 bis 15 Proc. des Raumes im Gloverthurm für die Aufnahme von Gas frei war, welcher Raum sich durch die eintretende Verschlammung sehr bald auf weniger als 10 Proc. reducirte, konnte man bei einer technisch richtig construirten Steinfüllung schon etwa 35 Proc. des Thurmraumes nutzbar machen. Erst durch die richtig construirte Cylinderfüllung gelang es, beinahe 58 Proc. des Thurmraumes für die Aufnahme von Gas nutzbar zu machen. (Fig. 348 und 349.) Manche sind nach Einführung der Cylinderfüllung enttäuscht worden, und noch heute gibt es gut geleitete Schwefelsäurefabriken, in welchen man von Cylinderfüllung nichts wissen will, weil man damit schlechte Resultate erzielt hat. — Die Füllung des Gloverthurmes soll so beschaffen sein, dass sie den Gasmengen entsprechend grosse Mengen Säure aufnehmen kann. Daraus ergibt sich, dass die Flächen der Füllung möglichst rauh sein müssen, um grosse Mengen Flüssigkeit aufnehmen zu können. Wollte man Cylinder mit glasirten Flächen verwenden, so würde die von oben zugeführte Flüssigkeit von den glasirten Flächen sehr schnell nach unten ablaufen, ohne diese dauernd zu benetzen und ohne dem aufsteigenden Gase genügend lange Zeit zur Einwirkung zu lassen. Werden ferner Cylinder so in Thürme gesetzt, dass sich ein System von geraden Röhren ergibt, so werden die heissen Gase zu rasch nach oben steigen und wieder nicht Zeit zur Einwirkung auf die Flüssigkeit haben. Lüty (J. 1896) lässt seit 1885 Cylinder verwenden, die bei einem Durchmesser von 16 cm eine Höhe von 12 cm und eine Wandstärke von 2 cm haben. Wenn man auf die Mitte von drei Cylindern einen Cylinder setzt (wie in Fig. 348 und 349) und daran die anderen Cylinder anschliesst, so überdeckt ein Cylinder drei andere. Ueber und unter jedem Cylinder bilden sich dadurch 4 kleinere Oeffnungen, welche gerade gross genug sind, um ein Verschlammen des Thurmes zu verhindern.

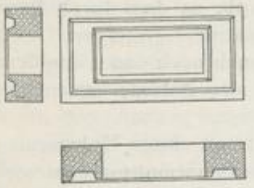
Fig. 348.

Fig. 349.

Bei den Steinen von Rohrmann (J. 1897, 427) zum Füllen von Gloverthürmen ist, wie Fig. 350 (S. 402) zeigt, der Querschnitt des Loches so genommen, wie er den Spalten bei der Netzwerkfüllung entspricht. Jeder Stein ist derartig angebracht, dass die Säure nicht frei über denselben abläuft, sondern in ihm verweilen muss. 7 Steine fassen etwa 1 *l* Schwefelsäure, ehe ein Ueberlaufen eintritt. Dazu sind die einzelnen Lagen der Steine gegeneinander in der gleichen Weise versetzt, wie es bei den Platten der Fall ist,

so dass also das Loch eines Steines stets überdeckt ist durch die Säureräume zweier anderer Steine. Die Entfernung der über einander befindlichen Lagen der Steine *a* und *b* wird durch eigene Trägersteine, welche der grösseren Leichtigkeit wegen gelocht sind, bestimmt. Der Glover wird mit diesem Material derartig ausgesetzt, dass eine leichte Reinigung des Thurmes möglich ist, ohne den grössten Theil des Füllmaterials zu berühren. Da gewöhnlich der untere Theil des Thurmes verstopft ist, lässt man nach einer Ausfüllung von etwa 1 m Höhe über dem Rost eine Unterbrechung eintreten und füllt den oberen Theil, auf einer entsprechend starken Construction ruhend, ein.

Fig. 350.



Bei grösseren Bleikammersystemen verwendet man jetzt meist einen runden Gloverthurm von etwa 3 m Durchmesser. Nach Lüty (J. 1896) wird der Boden des Thurmes (Fig. 351 bis 353) mit einer doppelten Lage säurefester Platten von 20 × 20 × 7 cm Grösse belegt und so gegen den Angriff der Säure geschützt. Die Seitenwände werden nunmehr bis zur unteren Kante des Rostes mit grossen Radialsteinen von 36 cm Länge bekleidet, und zwar so, dass die Steine am Blei anliegen. Der im Innern verfügbare Raum hat noch einen Durchmesser von 2,28 m. In die Wandverkleidung baut man zugleich das Einlass-

Fig. 351.

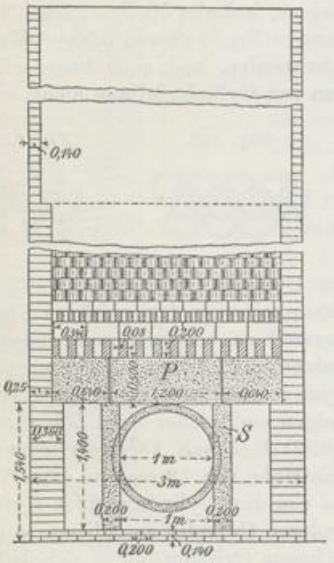
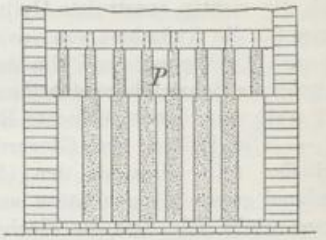


Fig. 352.



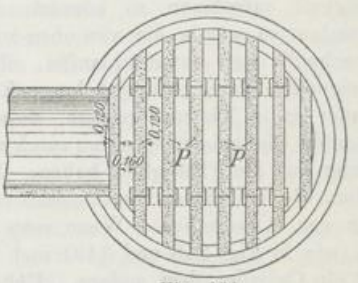


Fig. 353.

stück für die Gase ein, welches aus 4 grossen Formsteinen besteht und die gleiche Stärke wie die Wandbekleidung hat. In das Einlassstück mündet das Gaszuleitungsrohr aus säurefestem Material, welches an der dem Thurm abgewendeten Seite mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Zur Tragung der ganzen Füllung und zur Vertheilung der Gase ist ein Rost aus säurefesten Platten und Säulen construirt. Die Säulen *S* sind 1,4 m hoch und haben einen Querschnitt von 20 × 20 cm. Auf diesen Säulen stossen die 50 cm hohen, 12 cm dicken Platten *P*

zusammen, welche sich andererseits auf die seitliche Wandbekleidung auflegen. Die Zwischenräume der Platten sind 16 cm weit. Auf diese Plattenträger gibt man zuerst 2 Schichten Steine von 34 × 8 × 20 cm, welche so gestellt werden, dass sie im Verbande stehen, wie die Fig. 351 zeigt. Nachdem man nun noch 2 Schichten Normalsteine 25 × 12,5 × 6 cm hochkantig im Verbande aufgestellt hat, ist der Rost fertig. Der Rost selbst wird mit Radialsteinen von 25 cm Länge trocken hintermauert. Bei einer Totalhöhe des Thurmes von 10 m wird die Wandbekleidung in gleicher Stärke von 25 cm in Radialsteinen noch etwa 3,5 m über den Rost fortgeführt bis zur Höhe von etwa 6,25 m. Von hier aus bis zur Decke des Thurmes hat die Wandbekleidung nur noch eine Stärke von 14 cm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit den erwähnten Cylindern regelrecht ausgesetzt, wie Fig. 348 und 349 zeigen, bis zur Höhe des Gasableitungsrohres.

Rohrmann und Niedenführ (J. 1898) empfehlen einen Gloverthurm mit zweifacher Trägerconstruction, um die Füllung des Thurmes in zwei über einander liegende Theile zu scheiden, deren unterer als Flugstaubkammer wirkt und in Folge Anordnung eines durch Einsteigeöffnung zugänglichen freien Raumes zwischen beiden Abtheilungen unabhängig von der oberen ausgenommen und gereinigt werden kann. Da der Flugstaub im Gloverthurm dort zum Absetzen kommt, wo er zuerst auf feste Flächen und Flüssigkeit trifft, wird der Thurm so construirt, dass oberhalb des Gaseintrittes *a* (Fig. 354 und 355) auf beliebig construirten Trägern *b* eine Aussetzung von netzwerkartig aufgestellten säurefesten Steinen *c* angebracht wird, in denen, nachdem dort die dem Ofen entströmenden Gase zuerst mit Flüssigkeit und festen Flächen gleich-

Fig. 354.

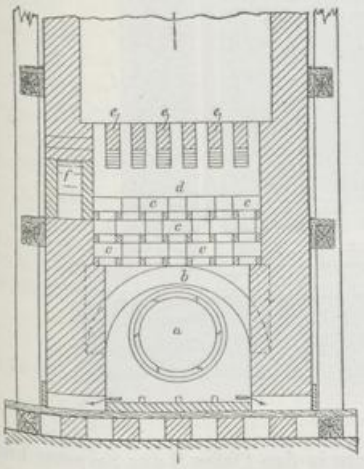
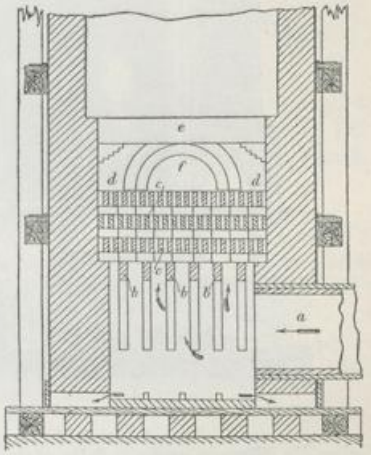


Fig. 355.



zeitig in Berührung kommen, sich der grösste Theil des Flugstaubes niederschlägt. Die Höhe dieser Aussetzung braucht keineswegs bedeutend zu sein, es genügen vielmehr zu dem angestrebten Zweck schon drei Steinschichten. Oberhalb dieser Aussetzung *c* verbleibt ein freier Raum *d*, über welchem auf einer weiteren Trägerconstruction *e* die eigentliche Thurmfüllung aufgebaut wird. In dem den freien Raum *d* umgebenden Theil der Thurmwandung sind eine oder mehrere Einsteigeöffnungen *f* vorgesehen, welche während des Betriebes zugesetzt werden. Diese Einsteigeöffnungen in Verbin-

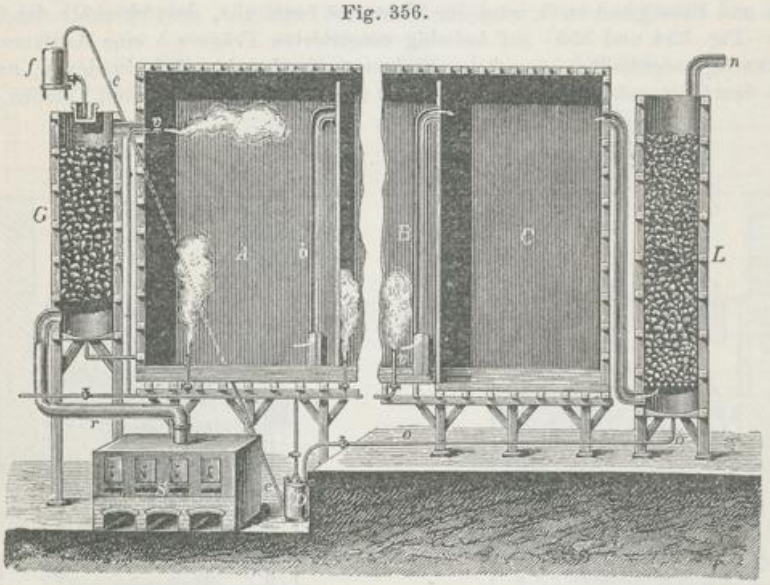
dung mit dem freien Raum *d* haben den Zweck, das Herausnehmen und Reinigen der unteren Aussetzung *c* zu ermöglichen, ohne wie bisher das Herausnehmen der gesammten Füllung erforderlich zu machen. (Vgl. J. 1897, 438.)

Oben auf dem Thurme befinden sich zwei mit Blei ausgeschlagene Behälter; der eine enthält die Nitrose, der andere die zu concentrirende Kammersäure. Zur gleichmässigen Vertheilung der beiden Säuren (Kammersäure und Nitrose) ist für jede Säure ein kleines aus Glas hergestelltes Segner'sches Rad angebracht, welches sich durch den Ausfluss der Säure in drehende Bewegung setzt und die Säure ausgiesst oder die S. 390 beschriebene Vorrichtung. Die Röstgase durchziehen den Thurm von unten nach oben und treten dann in die Bleikammer.

Der Gloverthurm ist der wohlfeilste Concentrations- und Denitrificirapparat, da man darin auf die einfachste Weise Schwefelsäure bis auf eine Concentration von 62°, ja selbst von 64° zu bringen im Stande ist.

Die Gesammtanordnung einer älteren Schwefelsäurefabrik zeigt die (schematische) Fig. 356. Die in den Oefen *S* aus Schwefel, Pyrit (S. 386) oder Blende (S. 388) gebildeten Schwefligsäure haltigen Gase lässt man durch Rohr *r* unten in den Gloverthurm *G* treten, über dessen Füllung in zweckentsprechender

Fig. 356.

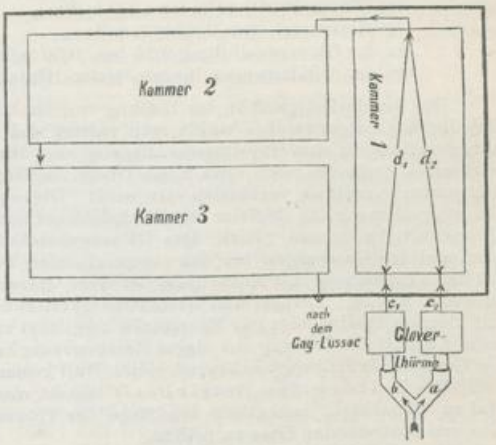


Weise die Nitrose und — falls nicht die Salpetersäure in den Oefen *S* aus Salpeter und Schwefelsäure entwickelt wird — auch die erforderliche Menge Salpetersäure herabrieselt. Die concentrirte Säure fliesst unten ab und wird (soweit sie nicht durch Pressluft auf den Gay-Lussac-Thurm *L* gehoben wird) abgeführt. Die Gase treten nun, gleichzeitig mit dem durch Rohr *v* einströmenden Wasserdampf, in die erste Bleikammer *A*, die hier nicht verdichteten gehen vom Boden aus durch Rohr *b* oben in die zweite (hier stark verkürzt gezeichnete) grosse Bleikammer *B*, dann in gleicher Weise in die etwa vorhandene dritte Kammer *C*, um von hier (unten oder oben) zum Gay-Lussac-Thurm *L* und schliesslich bei *n* zu entweichen. Die Bleikammern sind meist

getrennt, sehr selten zusammengebaut (wie die Figur zeigt). Die gebildete Schwefelsäure (Kammersäure) wird vom Boden der Kammern zur weiteren Verarbeitung abgeleitet. Die in dem mit entsprechender Vertheilungsvorrichtung für die Schwefelsäure (S. 390) verschlossenen Gay-Lussac-Thurm L gebildete Nitrose fliesst durch Rohr o in das Druckgefäss D, um mittels Pressluft — weniger gut mittels Dampf — durch Rohr e in den Behälter f gehoben zu werden, aus dem sie in die Vertheilungsvorrichtung des Gloverthurmes G fliesst.

Um die Zuführung der Nitrose vom Gay-Lussac-Thurm nach dem Gloverthurm und die der conc. Schwefelsäure von diesem nach ersterem zu erleichtern, werden diese jetzt nebeneinander gebaut und die Gase der letzten Bleikammer durch ein langes Rohr dem Gay-Lussac-Thurm zugeführt. Besser noch ist die Anordnung (Fig. 357) eines Schwefelsäuresystems von 3000 cbm, bei der auch diese lange Gasleitung fortfällt. Die aus den Röstöfen kommenden Gase werden mittels zweier von dem Hauptgaskanal ausgehenden Abzweigungen a und b von gleicher Länge und gleichem Querschnitt den beiden Gloverthürmen c_1 und c_2 zugeführt, die eine Grundfläche von 2,75 × 2,75 m (von Blei zu Blei gemessen) haben. Zwei gleich weite und lange Rohre verbinden die Thürme mit der ersten Kammer, deren Gasableitung so getroffen ist, dass gleich lange Abstände zwischen den Eintrittstellen und dem Austritt des Gases d_1 und d_2 erhalten werden. (J. 1897, 436.) — Für die Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern gilt heute eine Leistung von 3 k 60° Säure (2,34 k H_2SO_4) in 24 Stunden in 1 cbm Kammerraum als eine gute Normalleistung [1]).

Fig. 357.



Nach Nörrenberg (J. 1898) kann der gewünschte hohe Druck im Kammersystem nur durch grossen Auftrieb erreicht werden. Um grossen Auftrieb zu bekommen, nehme man die Höhendifferenz zwischen Oefen und Gloverdecke möglichst gross und lasse die Gase an den Oefen über die bis zum Glovereintrittsrohre verfügbare Höhe, die man auch so gross wie möglich

1) Die Anlagekosten eines Systems für 110 hk Monohydrat, mit 2 Gay-Lussacs von 10,5 m, einem Glover, 3 Kammern, je 8,4 m breit und 7,25 m hoch, betragen nach Lüty (J. 1897):

975 cbm Mauerwerk zur unteren Etage des Kammergebäudes, Kammerpfeilerfundamenten, Thurmfundamenten à 18 Mk.	17 500 Mk.
1005 qm Grundfläche des Kammerhauses, sämmtliche, Holzarbeiten, als Kammergerüste und Pfeiler, seitliche Verschalung und Bedachung à qm 55 Mk.	55 275 „
64 qm Grundfläche der Gänge um die Thürme, Bedachung auf denselben u. s. w., Holzarbeiten à qm 15 Mk.	960 „
Eisentheile des Gerüstes des Glovers und Gay-Lussacs und Rostträger für den Koks 20 000 k, für 100 k einschl. Arbeitslohn 25 Mk.	5 000 „
112 000 k Blei, 3 mm stark, 100 k einschl. Löthung 30 Mk.	33 600 „
28 500 k stärkere Bleisorten und Rohre einschl. Löthung 29 Mk. für 100 k	8 265 „
Säurefeste Steine und Arbeitslohn beim Aussetzen der Thürme	9 500 „
36 t Koks einschl. Arbeitslohn für 100 k 20 Mk.	720 „
	130 870 Mk.

wählt, mit einem Male ansteigen und leite sie mit der höchsten zulässigen oder erreichbaren Temperatur in den Glover. Im Glover arbeite man so, dass die Temperatur der aus ihm austretenden Gase nur wenig über der Temperatur der Hauptkammer liegt, dann kann man die Gase, ohne an Auftrieb zu verlieren, beliebig tief in die Hauptkammer eintreten lassen. Im Allgemeinen kühle man abwärts zu führende Gase nach Möglichkeit vorher ab. — Aus der Hinterkammer kann man die Gase tief nach dem Gay-Lussac absteigen lassen. Ein hoher Gay-Lussac-Thurm mit langem, nicht zu engem Ausgangsrohr wirkt zugbefördernd. — Um den durch den Auftrieb entstehenden Druck nicht zu sehr abzuschwächen, müssen die Druckhöhenverluste von den Oefen bis zur letzten Kammer möglichst klein gemacht werden; dazu wähle man die Querschnitte der Kanäle und Leitungen so gross, dass die Geschwindigkeit bei grösster zu erwartender Production und normaler Zusammensetzung der Röstgase unter Berücksichtigung der an der betreffenden Stelle erfahrungsgemäss zu erreichenden Temperatur und der ungleichen Arbeit

in den reinen Ofenkanälen etwa 0,5 m/Sec.,
im Glovereintrittsrohr etwa 1,0 m/Sec.,
im Gloverrest etwa 0,8 bis 1 m/Sec.,
in der Gloverausfüllung 0,25 bez. 0,50 m/Sec. wenn möglich etwas kleiner,
in den Bleileitungen bis zur letzten Hinterkammer = 1,0 m/Sec. beträgt.

Die Geschwindigkeit in der Leitung von der Hinterkammer nach dem Gay-Lussac, bez. im Gay-Lussac-Ausgangsrohre wähle man zuletzt und so, dass nach Abzug sämmtlicher Druckhöhenverluste bis zum Gay-Lussac-Ausgang von dem vorhandenen oder sicher zu erreichenden wirksamen Auftriebe noch etwa 2 mm Druck am Gay-Lussac-Ausgang, alles bei normaler Lufttemperatur gerechnet, vorhanden sein wird. Dies empfiehlt sich behufs leichterer Regelung der Gasmengen durch das Register mit Rücksicht auf normalen Kammerbetrieb. — Den Gay-Lussac-Querschnitt kann man gleich dem Gloverquerschnitt oder etwas kleiner wählen. Ihn proportional den Gasmengen bei den entsprechenden Temperaturen zu nehmen, wäre nicht gut, da bei der Auspackung mit Koks dann der freie Querschnitt zu klein, der Druckhöhenverlust also zu gross würde. Ferner sind Geschwindigkeitsänderungen, Krümmungen, namentlich solche mit kleinem Radius oder gar Kniestücke möglichst zu vermeiden. Durch Abrunden der Kanten beim Austritt der Leitung aus einem Kammerraum kann der Druckhöhenverlust für den Eintritt der Gase in die Leitung annähernd gleich Null gemacht werden.

Die Leitung des Betriebes[1]) besteht wesentlich darin, die Kammer täglich einige Mal zu beobachten, namentlich den Stand der Thermometer, sowie die gebildete Säure und die ein- und austretenden Gase zu prüfen.

Gewöhnlich wird in den eintretenden Gasen nur der Gehalt an SO_2 mittels Jodlösung nach Reich bestimmt. Verf. hat nun im Sommer 1876 wiederholt die beim Rösten von Feinkies in Plattenöfen (S. 388) entwickelten Gase untersucht. Um den Gehalt an Schwefelsäuredampf und Schwefligsäure zu bestimmen, füllte er in seinen Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (S. 55) als Sperrflüssigkeit Erdöl statt Wasser, trieb die durch ein Porzellanrohr angesaugte Gasprobe nach dem Messen möglichst rasch in das Kalirohr und nach dem Lösen der Säuren in Pyrogallat zur Bestimmung des Sauerstoffes. In einer gleichzeitig angesaugten Probe wurde in bekannter Weise SO_2 nach Reich bestimmt. Eine in der Schwefelsäurefabrik von Meyer und Riemann vor Hannover am 19. Juli 1876 so ausgeführte Versuchsreihe ergab z. B.:

Ort der Probenahme	SO_2 durch J	Gesammtsäuren	Sauerstoff
Platte 2 von unten	0,96	1,4	18,4
4	1,52	2,2	16,6
6	3,81	4,6	12,5
Sammelkanal	7,53	8,6	7,5

Die Austrittsgase aus dem Gay-Lussac enthielten z. B. 0,4 Proc. Säuregase und 4,4 Proc. Sauerstoff (J. 1885, 210). Dieses volumetrische Verfahren macht zwar keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit, vielmehr wird der wirkliche Gehalt an Schwefelsäure etwas grösser sein (vgl. S. 390), es hat aber den Vorzug, dass es innerhalb 4 bis 5 Minuten die Gesammtmenge der Säuren annähernd, den Sauerstoff aber bis auf etwa 0,2 Proc. genau erkennen lässt.

1) Vgl. besonders G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. 1. (Braunschweig, 1893.)

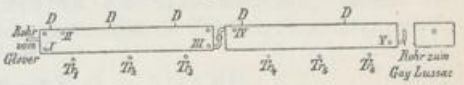
In der grossen Kammer soll das Thermometer, ungefähr 1,5 m über dem Boden angebracht, eine Temperatur von 50 bis 70° zeigen. Werden die Kammern zu warm, so nimmt man weniger Salpeter (oder Salpetersäure), werden sie zu kalt, so setzt man mehr Salpeter zu. Der Salpeterverbrauch für je 100 k Schwefel beträgt meist 2 bis 3 k $NaNO_3$. Ist überschüssiger Dampf vorhanden, so entsteht zu verdünnte Säure, welche Salpetersäure und Salpetrigsäure aufnimmt und dadurch corrodirend auf das Blei wirkt und wohl auch Schwefligsäure aufnimmt. Fehlt es dagegen an Dampf, so bildet sich zu concentrirte Säure, welche Salpetrigsäure absorbirt, was zur Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle Veranlassung gibt. Die Stärke der gebildeten Kammersäure soll 50° B. (1,53) bis 52° B. betragen.

Der von den Behörden gestattete zulässige höchste Schwefelgehalt in den Endgasen ist neuerdings nach einer Verfügung vom 1. Juli 1898 für Kiesbetrieb auf 5 g SO_3, für Blenderöstung auf 8 g SO_3 pro cbm festgestellt. Zur analytischen Bestimmung sollen die sauren Gase durch Aetznatronlauge geleitet und durch Titration die Gesammtsäure (SO_2, SO_3 und nitrose Gase) auf einen Gehalt an SO_3 umgerechnet angegeben werden (J. 1899).

Schwefelsäurebildung. Nach den Versuchen von Lunge und Naef nimmt bei normalem Kammergange der Gehalt an Schwefligsäure vom Eingange bis zur Mitte der 1. Kammer sehr schnell ab, nämlich von etwa 7 auf 1,7 bis 1,9 Proc.; demnach ist hier schon etwa 70 Proc. der Schwefligsäure in Schwefelsäure übergegangen, wie es auch die früheren Beobachter fanden und auch mit der Theorie von Hurter (J. 1882, 240) stimmt. Von der Mitte bis zum Ende der 1. Kammer nimmt die SO_2 sehr wenig ab, entsprechend einer Verwandlung von etwa 4 Proc. der Anfangsmenge in Schwefelsäure. Mit dem Eintritt in die 2. Kammer erfährt die Reaction eine plötzliche Steigerung; in der Mitte derselben ist nur noch 0,2 bis 0,4 Proc. Schwefligsäure vorhanden, so dass auf diesem Wege 20 Proc. derselben in Schwefelsäure verwandelt sind. Von da ab bis an das Ende des Systems geht die Oxydation bei der grossen Verdünnung der Gase sehr langsam vor sich und, damit sie die praktisch mögliche Grenze erreicht (absolut vollständig wird sie nie sein), muss man eben noch ziemlich bedeutenden Kammerraum aufwenden. Bei zu geringer Zufuhr an Salpetergasen nimmt die Schwefligsäure weniger schnell ab und der Process schiebt sich mehr in die 2. und 3. Kammer vor. Somit ergibt sich, dass die Schwefelsäurebildung in der 1. Kammer zunächst mit grosser Energie, im hinteren Theile der Kammer aber schon sehr träge stattfindet und die Reaction beim Eintritte in die 2. Kammer wieder lebhafter, also ruckweise verstärkt wird. Es scheint, als ob das öftere Hindurchleiten durch Verbindungsröhren und die dadurch bewirkte Mischung vortheilhaft ist (vgl. J. 1885, 216). In der Atmosphäre der hinteren Kammer wurde bei normalem Betriebe stets nur N_2O_3 nachgewiesen [1]).

Auf die bez. Versuche von Sorel (J. 1889) und Schertel (J. 1889, 368; 1890, 452) sei verwiesen. Retter (J. 1891) untersuchte z. B. ein Zweikammersystem mit grosser Vorkammer und kleinerer Nachkammer. Fig. 358 zeigt Längsansicht und Vorderansicht. Die Grössenverhältnisse waren: Gesammtinhalt beider Kammern: 2004 cbm (jede Kammer hatte: 21,5 m Länge, 7,2 m Breite, 4,5 m Höhe), dazu Glover- und Gay-Lussac-Thurm. — Die Kiesladung für 24 Stunden betrug: 3000 k Kies mit 55 k Salpeter, d. h.: auf 1 cbm Kammerinhalt = 1,5 k Kies, für 100 Schwefel = 4 Salpeter. An 10 Stellen (in der Figur bezeichnet) wurden gleichzeitig Gasproben entnommen: 1. im Gloverrohr; 2. an der Vorderwand der 1. Kammer, 1 m über dem Boden; 3. ebenso an der Decke; 4. 4,5 m von der Vorderwand an der Decke; 5. und 6. an der Endwand der 1. Kammer unten und oben; 7. im Verbindungsrohr; 8. an der Vorderwand der 2. Kammer oben; 9. an der Endwand der 2. Kammer unten; 10. im Austrittsrohr hinter dem Gay-Lussac (S. 398). Die Säureproben zeigten:

Fig. 358.



	Tr_1	Tr_2	Tr_3	Tr_4	Tr_5	Tr_6
Bé.	50°	50°	49°	48°	48°	48°

1) Lunge zeigte, dass im trockenen Zustande aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoffe vorwiegend oder ausschliesslich N_2O_4 gebildet wird. Bei überschüssigem Stickoxyde entsteht neben N_2O_4 auch viel N_2O_3, beide im Gaszustande. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoffe ganz in Salpetersäure über. Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoffüberschusse weder N_2O_4 noch HNO_3, sondern die Reaction ist: $2SO_4H_2 + 2NO + O = 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$. Bleikammerkrystalle, $SO_2.NO_2.OH$, bilden sich in den Bleikammern bei mangelndem Wasser. Vgl. J. 1884, 286 u. 297; 1885, 213; 1888, 405; 1889, 369; 1895, 393.

Gasanalyse	Glover	Erste Kammer I unten	Erste Kammer I oben	Erste Kammer II oben	Erste Kammer III unten	Erste Kammer III oben	Verbindungsrohr	Zweite Kammer IV oben	Zweite Kammer V unten	Abzugsrohr
SO_2	7,106	1,931	1,998	1,642	0,765	0,700	0,809	0,013	0,008	0,007
N_2O_3	0,088	0,081	0,090	0,078	0,091	0,091	0,112	0,147	0,166	0,007
NO	0,050	0,040	0,039	0,039	0,020	0,020	0,038	0,045	0,045	0,034
O	9,520	8,000	7,832	7,531	7,200	7,200	6,801	6,800	6,654	6,624
N	83,236	89,948	90,011	90,710	91,924	91,989	92,240	92,995	93,127	92,328

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,0 Th. N_2O_3 = 2,3 Th. $NaNO_3$
Nitrose vom Gay-Lussac: 100 „ = 1,0 „ „ = 2,3 „ „

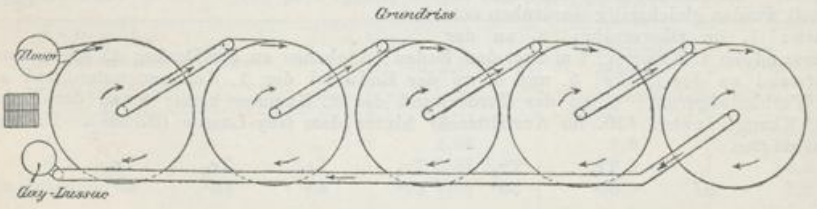
Temperaturen (3000 k Kies, 60 k Salpeter. Glover: Nitrose und Kammersäure):

	Glover	I unten	I oben	II oben	III unten	III oben	Verbindungsrohr	IV oben	V unten	Aussenluft
Minimaltemperatur .	135	74	82	81	68	66	67	56	42	20
Maximaltemperatur .	142	82	89	88	76	77	74	53	40	20
Ueberschuss über Aussenluft: Minimum	115	54	62	61	48	46	47	36	22	—
Ueberschuss über Aussenluft: Maximum	122	62	69	68	56	57	54	33	20	—

Diese günstige Wirkung der fortwährenden Mischung der Gase hat neuerdings zu zahlreichen Vorschlägen zur Verminderung des Kammerraumes, selbst zur Beseitigung der Bleikammer geführt.

Zur Beschleunigung der Schwefelsäurebildung empfiehlt Meyer (J. 1899) eine Anzahl runder Bleikammern, bei denen das Gaseinströmungsrohr an der Seitenwand in der Richtung der Tangente und das Gaseinströmungsrohr an der Deckenwand in deren Mitte angebracht ist (Fig. 359). Durch diese Anordnung wird erreicht, dass die Gase eine lebhafte Spiralbewegung annehmen. Die Einrichtung soll sich bewähren. Walter und Böing (J. 1894) wollten Zwischenwände in die Kammern einbauen, was sich nicht bewährt.

Fig. 359.



Burgemeister empfahl eine grössere Anzahl von 40 oder 50 cm weiten Bleiröhren senkrecht in der ersten Kammer durch Boden und Decke zu führen, um einen kühlenden Luftstrom zu erzeugen und Anprall- und Condensationsfläche für die Gase zu bieten. (J. 1897, 438.)

Pratt (J. 1897) empfiehlt besondere Durchmischungsvorrichtungen.

Thyss verwandte mit durchlochten Bleiplatten ausgesetzte Thürme; die Platten wurden aber rasch zerstört.

Bewährt hat sich der Plattenthurm (S. 400), Lunge (J. 1893) empfiehlt denselben mit ganz kleinen Bleikammern, ja vielleicht als alleinigen Fabrikationsapparat hinter einer einzigen kleinen Bleikammer, in der man nur die erste, heftigste Reaction vor sich gehen lässt. — Als Productionsthurm zwischen zwei Bleikammern oder ans Ende gesetzt soll der Querschnitt, welcher dem Thurm gegeben werden muss, ein genügend grosser sein, nie weniger als das 2- bis $2^1/_2$fache des Querschnittes des Zuleitungsrohres betragen. Dann sind die Erfolge gut. (J. 1897, 428.)

Für ein Bleikammersystem mit Plattenthürmen am Ende (für 110 hk Monohydrat) ist eine Bleikammer am Anfang des Systems 7,25 m hoch, 8,4 m breit und 25 m lang, gleich 1522,5 cbm Inhalt erforderlich (Fig. 360 u. 361 S. 410). In Britonferry ergab sich z. B. die Leistung der ersten Kammer des Systems zu 4,83 k H_2SO_4 in 24 Stunden für 1 cbm als Durchschnitt einer 30tägigen Messung. Nimmt man hier als mässige Leistung nur 4,25 k H_2SO_4 an, so erhält man 6470 k H_2SO_4. Hierauf folgen die 2 Productionsthürme 1 a und 1 b mit je 12 Lagen zu 20 Platten gleich 480 Platten zu je 5 k H_2SO_4 gleich 2400 k H_2SO_4, ferner 2 Productionsthürme 2 a und 2 b mit je 12 Lagen zu 16 Platten gleich 684 Platten zu je 3,5 k H_2SO_4 Production gleich 1344 k H_2SO_4; endlich ein Productionsthurm 3 mit 12 Lagen zu 25 Platten gleich 300 Platten zu je 2 k H_2SO_4 pro Platte gleich 600 k, zusammen 10 814 k H_2SO_4. Man hat also eine normale Leistung von 10 814 k H_2SO_4. Nimmt man nun die normale Leistung eines gewöhnlichen Bleikammersystems zu 3 k 60° Säure gleich 2,34 k H_2SO_4 an, so würde ein solches, der Leistung des genannten Plattenthurmsystems entsprechend, einen Inhalt von 4600 bis 4700 cbm erhalten müssen.

Zur Herstellung von Schwefelsäure wollte Barbier (J. 1893, 375) statt der grossen Bleikammern eine Anzahl von Thürmen verwenden, welche mit Steinen u. dgl. ausgefüllt sind. Nach Staub (J. 1896) werden die vom Kiesofen kommenden Gase gemischt mit Luft unten in die mit den Contactkörpern vollständig gefüllten Räume eingeführt, während man von oben Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser entgegenrieseln lässt. Diese Vorschläge haben sich nicht bewährt.

Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht nach G. Lunge der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure, ($SO_2 . OH . ONO$):

$$2\,SO_2 + 2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,SO_5NH$$
$$2\,SO_2 + NO + NO_2 + 2\,O + H_2O = 2\,SO_5 . NH$$
$$SO_2 + HNO_2 + O = SO_5 . NH,$$

welche sofort mit Wasser wieder zerfällt:

$$2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Stickstofftrioxyd zerfällt sofort:

$$N_2O_3 = NO + NO_2 \text{ und}$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2,$$

welche wieder auf die Schwefligsäure einwirken.

Lunge fasst den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation der Salpetrigsäure, oder auch des Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und Wiederabspaltung der Salpetrigsäure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser. (Vgl. J. 1888, 400; 1889, 376; 1895, 393.)

Bekanntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionsproduct von Schwefligsäure auf Salpetrigsäure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der „chemische" Verlust von Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den „mechanischen"

Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussac-Thurm, durch den Stickstoffgehalt der Kammersäure u. s. w. Dass die Reduction des Stickoxyds unter sehr ungünstigen Umständen

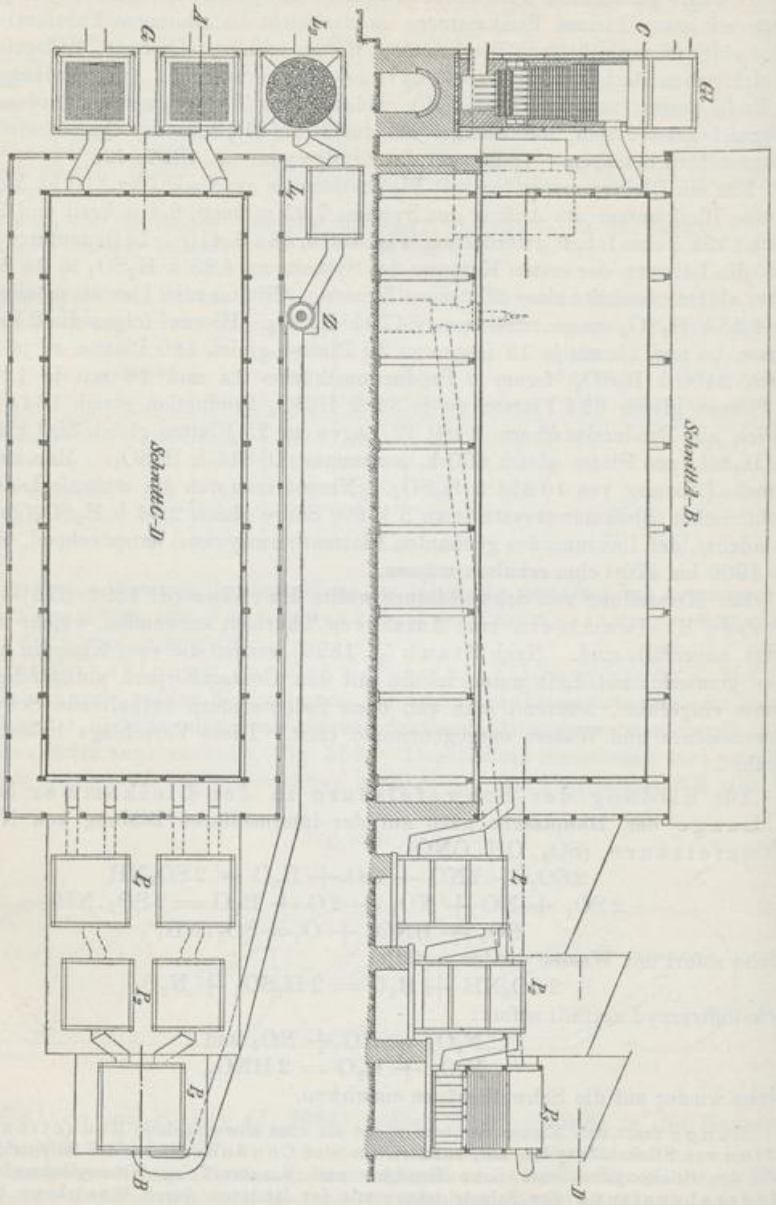


Fig. 360 und 361.

Gl = Glovertthurm; G = Gloverthürme, obere Ansicht nach Abnahme der Bleidecke; L = Plattenthurm, 18 Lagen à 12 Platten; L_2 = Koks-Gay-Lussac; Z = Zugregler; P = Reductionsthürme mit Lunge-Rohrmann'schen Platten.

sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis aber ganz unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von Lunge (J. 1881, 163) ist bestimmt nachgewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu N_2O nur bei

Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer vorkommt. Daher kann in dieser eine Bildung von N_2O nur an solchen Stellen geschehen, wo ein Ueberschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei guter Arbeit ist der „chemische" Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0,5 Th. Salpeter auf 100 Schwefel.

In der Praxis führt eine andere abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese bewirkt das Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder nur sehr selten, in der „Nitrose" des Gay-Lussac-Thurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht auch unter Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussac-Thurm unabsorbirte rothe Dämpfe entweichen. Lunge (J. 1884, 285) hat gezeigt, dass die Bildung von NO_2 ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem, wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird nur verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelsäurebildungsprocess beendigt, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Schwefligsäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen für den normalen Process. Die Salpetrigsäure, welche jetzt keine Stoffe mehr antrifft, mit denen sie beständige Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und oxydirt sich in demselben theilweise zu NO_2. Das NO_2 tritt in Reaction mit der Bodensäure und gibt mit dieser gleiche Molecüle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des NO_2 geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussac-Thurm, und man hat früher behauptet, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies ist zwar als durchaus irrig erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der für gewöhnlich ausreichende Koksthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend wirkt, weil ja jetzt ein Ueberschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas Salpetergas in die Luft gehen wird. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Ueberschuss von Salpetergasen.

Viel ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon anwendete, oder dass in Folge von nicht ausreichender Grösse des Gay-Lussac-Thurms die Wiedergewinnung der Salpetrigsäure zu unvollständig von statten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systemes ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon erschöpft wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser unrichtigen Stelle eine Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure nach

$$2SO_2 . OH . ONO + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$$

vor sich gehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbrothe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt hier zugleich die Temperatur weit unter die für ein Kammersystem normale, d. h. für den Schwefelsäureprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung von Stickoxyd und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Ueberschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht das Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Kammersystems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Kammeratmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht „salpetrig" im Sinne des Fabrikanten, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft fast gar keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxydul in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen völligen Verlust von Salpeter; aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Säure direct verbraucht, und das noch unverändert in den Gay-Lussac-Thurm gelangende Stickoxyd. Zwar trifft dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge verhältnissmässig geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier am unrechten Orte denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die „Laterne" des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles zusammen führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Schwefelsäure, sondern auch zu grossem Verlust an Salpeter und potenzirt fortschreitende Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann (J. 1884, 297) wieder festgestellte Erscheinung, dass, wenn man zu

sehr am Salpeter gespart hat und obige „Krankheit“ der Bleikammern eingetreten ist, man ein Mehrfaches des „ersparten“ Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zurückzukommen.

Wesentlich ist es bei diesen Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammersystems abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2 . OH . ONO$$

eingeht, obwohl selbst bei schlechtem Kammergange wohl fast immer noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, um die Schwefligsäure in H_2SO_4 überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction sich gerade an der heissesten Stelle des Systems vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit genug dafür gegeben, dass die nun in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Molecüle von Sauerstoff in genügender Menge mit den übrigen Stoffen zusammentreffen können; lange ehe der Sauerstoff ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an, und es entweichen daselbst Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Ueberschuss von Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft.

Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von Salpetrigsäure (welcher letztere im Gay-Lussac-Thurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statten geht; bei geringerem Ueberschuss geht stets Schwefligsäure in die Luft. Selbst bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure nicht möglich, und scheint man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0,5 Proc. der ursprünglich vorhandenen Schwefligsäure enthalten (vgl. J. 1882, 240). Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Bestandtheile, nach einer bestimmten Richtung hin gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Ueberschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure überwiegen die Condensationsreactionen:

$$2SO_2 + 2NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_2 . OH . ONO$$

und

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2 . OH . ONO,$$

bei einem Ueberschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction:

$$2SO_2 . OH . ONO + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO,$$

durch welche die Kammerkrystalle von Schwefligsäure wieder in H_2SO_4 und NO gespalten werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussac-Thurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction entspricht ja der, dass bei Ueberschuss von Schwefelsäure die Reaction:

$$SO_4H_2 + NOOH = SO_2\ OH\ ONO + H_2O,$$

bei Ueberschuss des Wassers dagegen die Reaction:

$$SO_2\ OH\ ONO + H_2O = SO_2(OH)_2 + NOOH$$

zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein verhältnissmässig grosser Ueberschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure nothwendig. (J. 1889, 385.)

Reinigung der Kammersäure. Die aus der grossen Kammer abgelassene Schwefelsäure hat ein spec. Gewicht von etwa 1,53 (= 50° B. oder 104° Tw.). Diese Säure wird entweder, wie z. B. zum Aufschliessen der Phosphate in den Düngerfabriken, in der Sulfatfabrikation, zur Darstellung von Eisenvitriol u. dgl., sofort verwendet, oder, wenn sie verwandt werden soll, durch Abdampfen zur höchsten Concentration (= 1,84 spec. Gewicht = 66° B. = 168° Tw.) gebracht. Bevor dieses geschieht, muss sie zuweilen gereinigt werden. Zufällige Verunreinigungen der Schwefelsäure sind ausser kleinen Mengen von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, Thonerde, nach Umständen auch Selen und Thallium, hauptsächlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs und Arsens. Nach G. Lunge ist die gewöhnliche Verunreinigung der rohen Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, Ammoniumsulfat kommt nur dadurch hinein, dass man beim Eindampfen zur Schonung der Platinpfannen jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak zerstört, nach der Reaction:

$$SO_2(OH)(ONO) + NH_3 = N_2 + SO_2(OH)_2 + H_2O.$$

Der Arsengehalt der aus Rohschwefel dargestellten Schwefelsäure ist meist gering, desto grösser ist er dagegen in der aus Pyrit und Blende gewonnenen. Das Arsen schlägt sich meistens in der Thurmsäure und ersten Kammer nieder. Bei Ver-

arbeitung von spanischen Kiesen vertheilt sich das Arsen z. B. in den Kammern folgendermaassen nach Stahl (J. 1893):

I. Kammer	0,16	Proc.	Arsenigsäure,
II. „	0,01	„	„
III. „	0,007	„	„
Letzte „	Spur.		

Bei Verarbeitung von New-England- oder Virginia-Kiesen lässt sich das Arsen, auch wenn die erste Kammer klein ist, in der zweiten nicht mehr nachweisen. Die Säure der ersten Kammer enthält 0,005 Proc. Arsen, die Durchschnittssäure aller Kammern 0,002 Proc. Arsen, bezogen auf 66grädige Säure. — Für die meisten Verwendungen der Schwefelsäure (besonders die Phosphat- und Erdöl-Industrie, welche zusammen etwa $^4/_5$ aller producirten Säure verbrauchen) schadet das Arsen, selbst in so grossen Mengen, wie es sich in der Thurmsäure bei Verarbeitung von spanischen Kiesen ansammelt, nichts. Zur Entfernung des Arsens aus der Schwefelsäure benutzt man das Schwefelwasserstoffgas. In den Schwefelsäurefabriken zu Chessy bei Lyon und wohl auch anderwärts bedient man sich zur Entfernung des Arsens des Schwefelbaryums, welches man in der Menge von 0,2 bis 0,3 Proc. der zu reinigenden Kammersäure zusetzt. Auch Natrium- und Baryumthiosulfat hat man zur Entfernung der Arsenigsäure aus der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht. Das ausgefällte Schwefelarsen wird auf gelbes Arsenglas verarbeitet.

Concentration der Schwefelsäure. Wenn man Kammersäure erhitzt, so beginnt sie bei 130 bis 135° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis endlich bei 338° ein fester Siedepunkt erreicht ist. Diese letztere Säure nun ist es, welche man beim Einkochen von Kammersäure stets erhält. Sie ist eine Säure von 98 Proc. H_2SO_4, welche beim Eindampfen bei gewöhnlichem Luftdruck kein Wasser mehr abgibt.

Man concentrirt die Kammersäure meist durch Erhitzen in offenen Bleipfannen bis zu 60 bis 62° B. (= 140 bis 146° Tw. = 1,70 spec. Gew.), dann in Gefässen aus Platin oder Glas o. dgl. bis zu 66° B. (= 168° Tw. = 1,84 spec. Gew.).

Concentration der Kammersäure in Bleipfannen. Schwefelsäure (Kammersäure) greift beim Erhitzen in Bleigefässen das Blei erst dann nennenswerth an, wenn die Concentration eine Grädigkeit von 63° B. überschritten hat, so dass die Verstärkung der Kammersäure in Bleigefässen nur bis auf 60 bis 62° B. getrieben werden kann. Oft sind mehrere Pfannen staffelförmig angeordnet, so dass jede folgende Pfanne von 40 bis 50 cm Tiefe 3 bis 7 cm tiefer steht als die vorhergehende. Ueber der Wand, welche je zwei Pfannen trennt, hängt man kleine Heber auf, deren Schenkel in daran befestigten kleinen cylindrischen Gefässen stehen. Senkt man sie über die Scheidewand in die Flüssigkeit, so läuft die Schwefelsäure aus der einen Pfanne in die zunächst tieferstehende. Die Grädigkeit nimmt in den einzelnen Pfannen allmählich zu. Sind vier Pfannen vorhanden, so wird z. B.

in der obersten	Pfanne	eine	Grädigkeit	erreicht	von	etwa	53 bis 54° B.
„ „ darauf folgenden	„	„	„	„	„	„	55 bis 56° B.
„ „ dritten	„	„	„	„	„	„	57 bis 58° B.
„ „ vierten	„	„	„	„	„	„	58 bis 60° B.

Aus der letzten Bleipfanne geht die Schwefelsäure in die Concentrationsgefässe aus Platin oder Glas, um dort auf 66° B. gebracht zu werden. Damit die Bleiplatten nicht schmelzen, ruhen die Pfannen auf Eisenplatten.

Bei Pfannen der zweiten Art streichen die Feuergase über die Säure hin, die sich in einer Bleipfanne in der Sohle des Herdes eines Flammofens befindet. Die hierbei eintretende Schwärzung der Säure ist nicht nachtheilig, wenn z. B. die Schwefelsäure zur Sodafabrikation dienen soll.

Um Schwefelsäure mit Wasserdampfheizung zu concentriren, wird zuweilen das Eindampfen in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4 m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 0,007 m Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Dampfwasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0,6 m und an den Seiten 0,3 m hoch. Die beiden Enden jener Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfliessen des Dampfwassers in den Kessel gestatten. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1,5 spec. Gew. gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das spec. Gew. auf 1,7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säurebehälter befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen durchfliessen muss, diese letzteren werden also stets mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atm. Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Grösse in 24 Stunden 5000 k Säure von 1,7 spec. Gew. erhalten. Der Kohleverbrauch stellt sich auf 9 k Steinkohle für je 100 k concentrirte Schwefelsäure. Der Bleiverbrauch beträgt für 1 t Schwefelsäure 0,2 k Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maasse Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten. — Delplace machte in der Fabrik zu Stolberg die Beobachtung, dass die bleiernen Dampfröhren besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchen. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringem Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillaranziehung die Schwefelsäure einige Centimeter über dem Stand der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und gibt auf diese Weise zu einer starken Corrosion des Bleies Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die äussere Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bekleidet, die aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird. Bei der Dampfconcentration verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den Vortheil der Reinlichkeit, des geringen Kohlenverbrauchs und einer Verminderung des Arbeitslohns. (Vgl. Z. angew. 1893, 51.)

Nach Wolters (J. 1894) wird beim Erhitzen und Concentriren der Schwefelsäure in bleiernen Gefässen schwefelsaures Blei zugesetzt und durch geeignete Rührvorrichtung in der Flüssigkeit schwebend erhalten. Der dadurch erzeugte Zustand der immerwährenden Sättigung der Säure mit dem Bleisulfat schützt das Blei der Gefässe gegen den Angriff der Schwefelsäure. Der entstehende Abdampf wird in bleierne Condensationsräume gesaugt und dort verdichtet. Das von der Säure in der Hitze gelöste schwefelsaure Blei scheidet sich beim Erkalten bis auf einen unbedeutenden Rest wieder aus und wird aufs Neue den Concentrationspfannen zugesetzt.

Auch die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. Man stellt Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner. Die Anlage von Pfannen auf den Oefen hat den Uebelstand, dass, wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruinirt. Vortheilhaft ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen und gleich einen zweiten Kanal zu bauen, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung setzt, so dass auch für den Fall, dass Ausbesserungen an den Pfannen nothwendig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben werden kann.

Die Concentration der Kammersäure durch die heisse Schwefligsäure im Gloverthurm ist Seite 401 besprochen.

Die in den Bleipfannen erhaltene Säure von 60° B. (Pfannensäure) ist für die meisten Anwendungen concentrirt genug. Bedarf man einer concentrirteren Säure, so muss Säure auf eine Stärke von 66° B. (= 1,847 spec. Gewicht) gebracht werden [1]).

1) Es sei hierbei bemerkt, dass die in vielen Schwefelsäurefabriken üblichen Baumé'schen Aräometer empirisch construirt sind und mit dem rationell construirten Instrumente nicht übereinstimmen. Die Scala wird nämlich hergestellt, indem man den Punkt, bis zu welchem das

Concentration in Glasgefässen. In England wird viel Schwefelsäure in Glas concentrirt, dessen Ankauf und Unterhaltung weniger beträgt als die jährlichen Zinsen, welche ein Platinapparat erfordert. Man wendet hierzu Glasretorten von der gewöhnlichen Form an, welche in einem Galeerenofen liegen. Die Concentration aus Glasretorten, wie sie in Mühlheim eingerichtet war (J. 1886, 263), stellte sich theuer. Wesentlich günstiger ist das Verfahren, wenn die Säure mehrere mit einander verbundene Glasretorten durchläuft, so dass die Concentration ununterbrochen stattfindet. (Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, 385.)

Levinstein (J. 1894) empfiehlt flachgedrückte Glasgefässe. Der Ausschnitt bez. die Einbauchung *A* (Fig. 362) am oberen Ende F^1 der kegelförmig geformten Circulationsrohre *F* verhindert die Lagenänderungen der Rohre, indem er sich dem Körper des nächsthöheren Concentrationsgefässes *V* anschmiegt. Die Rohre *F* werden zur Verhütung von Verstopfungen durch Niederschläge zweckmässig am Boden mit Abschrägung *C* versehen.

Negrier (J. 1892) concentrirt in Porzellanschalen. Die Säure läuft durch die Heber *a'* (Fig. 363 und 364) aus dem Behälter *a* auf die Platte *b* und von dort durch die Röhre *b'* in die Concentrationsschalen *C*. Die Schalen sind paarweise so angeordnet,

Fig. 362.

Fig. 363.

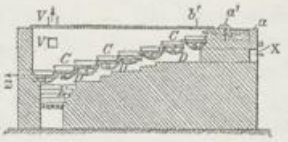
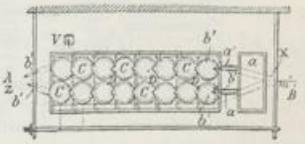


Fig. 364.



dass jedes folgende Paar tiefer als das vorhergehende liegt. Die Schalen sind aus Porzellan und ruhen auf Asbestpappe, umgeben von Sand in durchbrochenen Eisenschalen *D*. Die Feuerung ist bei *E* angebracht, so dass die stärkst concentrirte Säure auch mit der grössten Hitze in Berührung kommt. Die Säure verlässt bei *Z*, die Verbrennungsgase bei *H* den Ofen. Die Dämpfe des Ofens werden bei *V* abgezogen. Das Verfahren soll sich bewähren. (Vgl. J. 1898, 329.)

Der Apparat zur Concentration von Schwefelsäure von O. Guttmann (J. 1899) besteht aus drei oder mehr Säulen, im vorliegenden Falle aus zwei gusseisernen Tragsäulen a_1 und a_2 (Fig. 365 bis 369 S. 416) und zwei gusseisernen Schlusssäulen a_3 und a_4 von geeignetem Querschnitt, welche unten an einem gusseisernen Ring *b* und oben an einem Ring *c* befestigt sind. Das Ganze ruht auf einem Ziegelfundament *d*. Die Tragsäulen haben Angeln *e*, um welche gusseiserne Thüren f_1 mit angegossenen oder befestigten Platten *g* schwingen. Jede Platte hat einen angegossenen Rand *h* und die Unterseite ist schwach kegelförmig oder schräg ausgebildet, um etwaige Condensationsproducte über das unterhalb stehende Gefäss hinaus abzuführen. Auf den Platten stehen entweder frei oder in einem eisernen Topf *i*, mit oder ohne Sandunterlage *j*, die Abdampfgefässe *k* aus Glas oder Porzellan, und die eisernen Töpfe *i* haben unten ein

Instrument in gewöhnlicher Schwefelsäure einsinkt, mit 66° bezeichnet und den Abstand zwischen diesem Punkt und dem Wasserpunkt in 66 Theile theilt und die Theilung über 66° hinaus fortsetzt. Mehrere Schwefelsäuren, die an dem empirischen Instrumente 66° B. zeigten, hatten ein spec. Gewicht von 1,80 und 1,81, mithin hatten diese Säuren nur eine Stärke von 64 bis 65° B. Die von einigen Fabriken als Säure von 67° B. verschickte Schwefelsäure hat eine Dichte von 1,842 und entspricht somit nur einer Säure von 65,7° B. (J. 1880, 259; 1882, 263).

kleines Loch l, durch welches im Fall eines Bruches die Flüssigkeit nur allmählich auf die Platte laufen kann, während der Topf gross genug ist, um den ganzen Inhalt des Abdampfgefässes aufzunehmen. Die Thüren f_1 mit ihren Platten g sind so angeordnet,

Fig. 365.

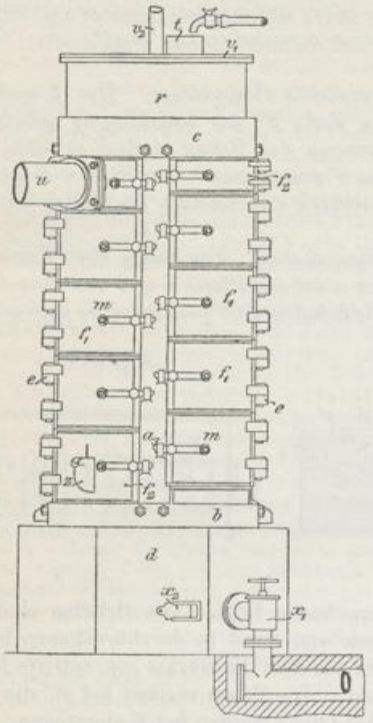


Fig. 366.

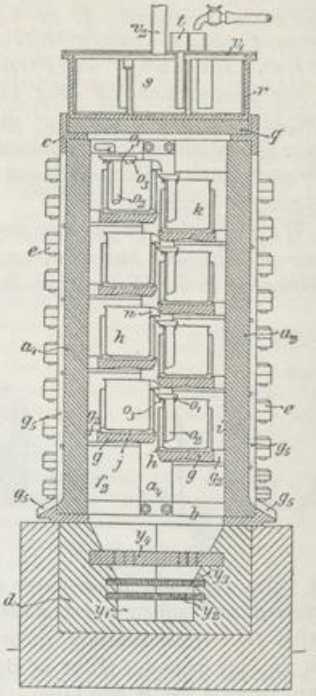


Fig. 367.

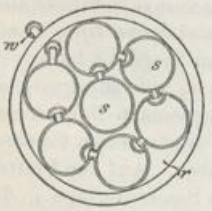


Fig. 368.

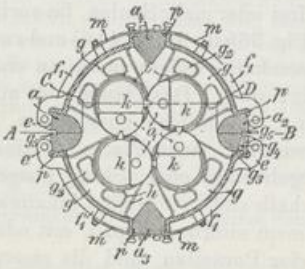
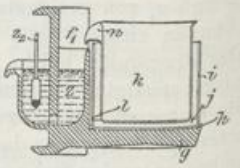


Fig. 369.



dass, wenn sie durch die Riegel m geschlossen sind, das Ganze einen Thurm bildet, in welchem die Abdampfgefässe über einander in einer Spirale stehen und die Flüssigkeit von einem in das andere laufen kann. Hierbei sind sowohl oben wie unten Thüren f_2 ohne Platten vorgesehen, um die leeren Räume auszufüllen. Jedes Abdampfgefäss hat eine Schnauze n, von welcher die Flüssigkeit in eine auf dem Gefäss ruhende flache

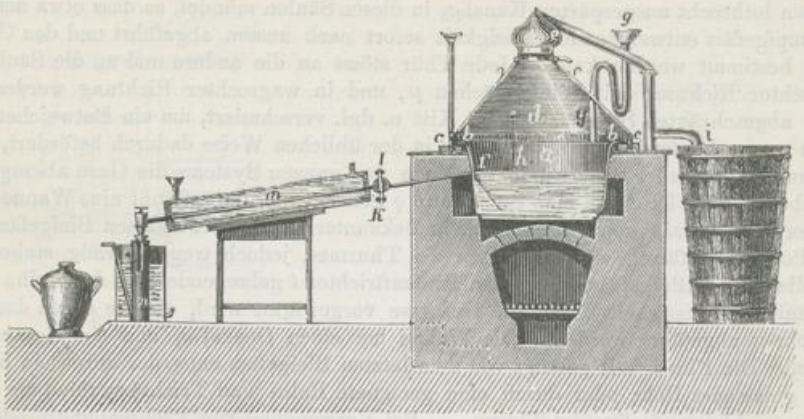
Tasse o_1 aus Glas, Porzellan u. dgl. mit nahe an den Boden des Gefässes reichendem Ablaufrohr o_2 einfliesst. Die Tasse kann kleine Ränder o_3 haben, um sie am Verschieben zu verhindern. Die Platten g haben Aussparungen g_2, um die Wärme besser zu vertheilen, und einen durchbohrten kegelförmigen Fortsatz g_3, welcher in eine entsprechende Vertiefung g_4 in den Tragsäulen a_1 und a_2 eingreift, von wo eine Bohrung in einen lothrecht ausgesparten Kanal g_5 in diesen Säulen mündet, so dass etwa aus dem Abdampfgefäss entweichende Flüssigkeit sofort nach aussen abgeführt und das Gefäss selbst bestimmt werden kann. Jede Thür stösst an die andere und an die Säulen in lothrechter Richtung mit Winkelflächen p, und in wagrechter Richtung werden die etwas abgeschrägten Stossflächen mit Kitt o. dgl. verschmiert, um ein Entweichen von Gasen zu verhindern. Dies wird auch in der üblichen Weise dadurch befördert, dass ein Saugapparat oder Schornstein am Ende des ganzen Systems die Gase absaugt. — Der oberste Ring ist durch eine Steinplatte q gedeckt und darauf ruht eine Wanne r, in welcher eine Anzahl von mit einander in bekannter Weise verbundenen Bleigefässen s oder Porzellangefässen wie im Innern des Thurmes, jedoch treppenförmig, stehen, so dass die in die Bleigefässe durch den Einlauftrichter t gelangende und der Reihe nach überlaufende Flüssigkeit durch die Heizgase vorgewärmt wird, ehe sie durch das Abzugsrohr u abgeführt werden. Die Wanne hat einen Deckel v_1 und ein Gasabzugsrohr v_2. Die Flüssigkeit gelangt von dem letzten Bleigefäss entweder durch ein in den Stein gelassenes Rohr oder durch eine geeignete Rohr- und Trichterverbindung w in das erste Abdampfgefäss im Thurm. — Bei Verwendung von Verbrennungsproducten eines Kohlen- oder Koksofens werden dieselben unmittelbar in den unteren Ring des Thurmes eingeführt; wenn jedoch Wassergas angewendet wird, so lässt man es durch ein Ventil x_1 und gleichzeitig durch einen Schieber x_2 geregelte Luft und beide sodann in eine Mischkammer y_1 eintreten. Von da wird die Mischung durch mit ihren Löchern gegen einander versetzte, durchlöcherte feuerfeste Platten y_2 und y_3 in eine fein gelöcherte Brennerplatte y_4 geleitet, wo sie angezündet wird. — Die concentrirte Flüssigkeit läuft vom letzten Abdampfgefäss durch eine Wasserschlussöffnung z in der dasselbe tragenden letzten Thür, welche zugleich zur Aufnahme eines Thermometers und Hydrometers z_2 dient, in einen geeigneten Kühler und Vorrathsgefäss.

Platinapparate. Die bei der Verstärkung überdestillirte Säure von 15 bis 20° B. wird entweder in die Bleipfanne zurückgegeben oder für sich zur Herstellung einer reineren Säure concentrirt oder auch direct verwendet.

Der Apparat von Johnson, Matthey & Comp. (Fig. 370 S. 418) besteht aus einer 0,75 m weiten und 0,50 m hohen Platinblase a, deren oberer etwas erweiterter Rand mit einer 5 cm langen Umbiegung b versehen ist. Dieser nach aussen gebogene Rand bildet mit einer um die eingemauerte Platinblase liegenden und auf der Ofenmauer ruhenden Rinne c von Platin einen hydraulischen Verschluss, welcher zum Schutze des Platins in einer Rinne von Eisen oder Blei eingepasst ist; in dieser etwa 15 cm breiten Rinne ruht zugleich der kegelförmige Hut von starkem Blei d, welcher die Platinschale mithin gleich einem Deckel verschliesst und auf dessen oberem Theil ein niederer Helm e mit stark abgeneigtem Rohre, beide ebenfalls von Blei, dicht verbunden oder verlöthet ist. Der Heber zum Abfliessen der concentrirten Säule ist an der Seite der Schale in der Höhe des bestimmten Säurestandes bei f angebracht, so dass, wenn die Säure in der Schale diesen Stand übersteigt, sie von selbst abläuft, ohne dass man den bis zum Boden der Schale reichenden Heber anziehen oder füllen müsste. Auf dem bleiernen Hut ist sowohl das gewöhnliche Zuflussrohr g für die zu concentrirende 60grädige Säure, als auch die Vorrichtung h zur Beobachtung des Säurestandes eingelöthet; das vom Helme abneigende Rohr ist auf geeignete Weise mit der neben dem Ofen befindlichen Kühlschlange i in Verbindung gesetzt, um die oben entweichenden Dämpfe dem Kühler zu-

zuführen. Der Heber zum Abfliessen der fertigen Säure ragt an der Seite des Kesselofens bei *k* hervor und steht mittels Kugelgelenk *l* mit dem 1,5 m langen Röhrenkühler *m* in Verbindung, aus welchem schliesslich die Säure noch durch einen sehr wirksamen

Fig. 370.



Topfkühler *n* geht, der es möglich macht, die fast völlig abgekühlte Säure unmittelbar in die Ballons laufen zu lassen. Um den bleiernen Hut kühl zu erhalten und ihn vor dem Einsenken in Folge der grossen Hitze der kochenden Schwefelsäure zu bewahren, ist er mit einer cylindrischen Wandung umgeben, wodurch der Hut selbst eine Art Abdampfpfanne bildet, die, stets mit Kammersäure gefüllt, den doppelten Zweck der Kühlung und der Abdampfung erzielen soll.

Zur Concentration von Schwefelsäure empfiehlt Siebert (J. 1893) treppenförmige Apparate. Nach dem letzten Vorschlage erhält der terrassirte Boden *c* (Fig. 371 bis 373) auf jeder Terrassen-Vorder- bez. Oberkante einen Blechstreifen *r*, welcher dieselbe fast in der ganzen Terrassenbreite bedeckt und rechts und links ab-

Fig. 371.

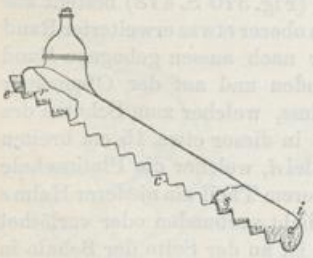


Fig. 372.

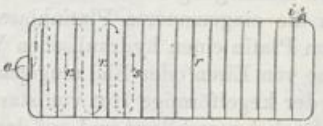
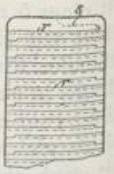


Fig. 373.



wechselnd nur auf der einen Endseite des Streifens mit der lothrechten Wand des Kessels verbunden ist, so dass von den Terrassen nur rechts oder links ein Durchfluss bleibt und der Weg für die von oben eintretende Flüssigkeit verlängert ist; dieselbe fliesst somit nicht mehr in der ganzen Breite der Terrasse nach unten, sondern ist gezwungen, jede einzelne Terrasse von rechts nach links bez. umgekehrt in der ganzen Länge bis zum Ausgang *i* zu durchfliessen.

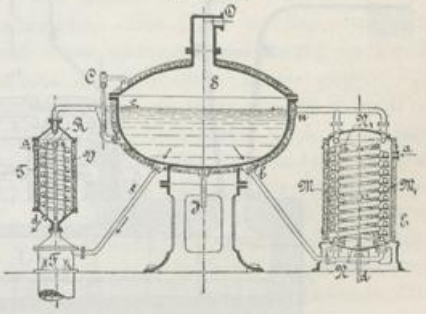
Der Platin-Blei-Concentrator von Faure und Kessler besteht in einer sehr grossen, aber wenig tiefen Platinpfanne, oder in einigen mit einander in Verbindung stehenden flachen Pfannen, welche von unten durch directe Feuerung geheizt werden. Die Höhe der Schwefelsäureschicht ist nur gering. Ueber der Platinpfanne befindet sich ein Häuschen aus Blei, dessen Aussenseiten durch einen Wasserstrom abgekühlt sind. An der inneren Fläche verflüssigen sich die von der Schwefelsäure von den Platinpfannen aufsteigenden sauren Dämpfe, welche durch eine Rinne nach aussen abgeleitet werden. Die Schwefelsäure fliesst in einem ununterbrochenen Strom von hinten nach vorn und wird hier auf die gewöhnliche Art durch einen Platinheber als 66grädige Säure ebenfalls ununterbrochen abgezogen [1]).

Heräus hat reines, nur 0,01 Proc. Iridium enthaltendes Platin für sich und und sodann dasselbe Metall mit 5 und mit 10 Proc. Iridium legirt, in Blechabschnitten in einen Schwefelsäureconcentrationskessel gelegt, in welchem 98er Säure fabricirt wurde. Nach 40tägiger Einwirkung der siedenden Säure hatte, die Gewichtsabnahme des reinen Platins = 100 gesetzt, die Legirung mit 5 Proc. Iridium 73 und die mit 10 Proc. Iridium bloss 58, also nur um wenig mehr als die Hälfte des Verlustes des reinen Platins am Gewicht verloren. Darnach bietet die Verwendung einer 10proc. Platin-Iridiumlegirung bei Herstellung von Schwefelsäureconcentrationsapparaten gegenüber dem reinen Platin erhebliche Vortheile. Ausserdem ist nach Heräus auch die Art der mechanischen Behandlung der Bleche von erheblichem Einfluss auf deren Widerstandsfähigkeit gegen die Säurewirkung. — Da es wahrscheinlich ist, dass nicht allein der Concentrationsgrad, sondern auch die Art der in verschiedenen Fabriken hergestellten Säure (d. h. deren Verunreinigungen) von wesentlichem Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit der Platinsorten ist, so empfiehlt Heräus die für die herzustellende Säure geeignete Legirung vorher durch Versuche zu ermitteln. — Derselbe hat auch die Beobachtung gemacht, dass reines Gold höchst concentrirter Säure gegenüber widerstandsfähiger als Platin ist. Setzt man den Gewichtsverlust des reinen Platins = 100, so beträgt derselbe für technisch reines Platin 90 und für Feingold bloss 13; Heräus vergoldet daher die Platinkessel (J. 1893). Diese Verdampfapparate bewähren sich (J. 1892, 293).

Gusseiserne Gefässe werden vielfach in Nordamerika zur ununterbrochenen Concentration von Schwefelsäure angewendet (vgl. J. 1892, 295; 1894, 447); auch für einzelne deutsche Fabriken vortheilhaft (J. 1899, 381).

Fr. Kuhlmann hat schon im J. 1844 die Anwendung des luftverdünnten Raumes empfohlen. Neuerdings ist dieses Verfahren wiederholt angewendet (J. 1885, 218; 1887, 508). Bei der von dem Internationalen Vacuumeismaschinenverein in Berlin angegebenen Vorrichtung ist die aus Hartblei hergestellte Abdampfschale S (Fig. 374) mit Wärmeschutzmasse umgeben und mit einem Standglase C versehen. In das aus Eisen- oder Kupferblech hergestellte Dampfgefäss E sind die von Säure durchflossenen Bleirohrschlangen MM_1 auf eisernen Gestellen NN_1 eingesetzt. Der Heizdampf tritt bei a ein, während das Dampfwasser bei d abfliesst. Die zu concentrirende Säure geht durch den Austauschapparat F, durch die von Dampf umgebene Schlange T des Vorwärmers V und tritt bei c in die Pfanne. Die durch Entfernung der Wasserdämpfe kältere und somit schwere Säure tritt in der Pfeilrichtung b nach dem tiefer als die Abdampfschale stehenden Erhitzer E, wird da von Neuem erhitzt und macht hiernach, ähnlich wie bei einer gewöhnlichen Wasserheizung, einen

Fig. 374.

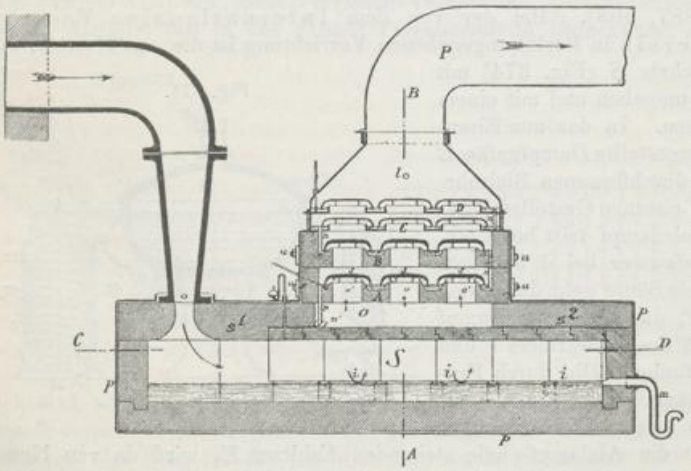


1) Vgl. J. 1876, 319; 1880, 234 u. 259; 1883, 266; 1884, 299; 1886, 263; 1892, 295.

beständigen Kreislauf. Der Wasserdampf wird durch Stutzen *D* abgesaugt, die concentrirte Säure durch Rohr *J* abgelassen. — Für die Concentration der aus Eismaschinen erhaltenen verdünnten Säure wird diese ununterbrochen durch die Wärmeaustauschvorrichtung *F* und dann durch den Vorwärmer *V* in der Pfeilrichtung *e* in den Abdampfer gepumpt, während die entsprechende Menge concentrirter Säure in der Pfeilrichtung *e* abfliesst.

Concentration von Schwefelsäure mit heisser Luft. Das Verfahren von L. Kessler (J. 1893) beruht auf der Beobachtung, dass man die Hydratsäure auf den höchsten, durch Abdampfung erreichbaren Dichtigkeitsgrad (66° B.) durch Gase, deren Temperatur die Dunkelrothglut nicht übersteigt, bei Temperaturen bis herab zu 175° bringen kann, dadurch, dass man die Gase sofort als dünne Schicht mit einer mehr oder minder, jedoch der Verdampfung zur Trockene widerstehenden Schicht Säure auf einer weit ausgedehnten Oberfläche in möglichst enge Berührung bringt, z. B. indem man die Gase zwingt, sich durch lang ausgedehnte, niedrige spaltartige Räume über die Fläche der Säure wegzuwälzen, und indem man zugleich die Vorsicht übt, die Anordnung so zu treffen, dass die Gase, so lange sie noch trockenheiss sind, auf keine von Säure benetzten Wände treffen, um nicht durch Absätze aus Verdampfung zur Trockene die Gaswege zu beeinträchtigen. Bei dieser Arbeitsweise verlieren die Gase augenblicklich einen grossen Theil ihrer Hitze durch Abkühlung bis unterhalb von 260°; sie „löschen" sich sozusagen, indem sie sich zugleich vollständig mit Wasserdämpfen und Säuredämpfen sättigen. In Folge hiervon sind die Gase nicht nur ausser Stand gesetzt, Säure zur Trockene einzudampfen, sondern sie können überhaupt auch Wasser nur noch dadurch verdampfen bez. Wasserdämpfe aufnehmen, dass sich ein Theil der in ihnen enthaltenen Säuredämpfe durch Verdichtung ausscheidet und in die flüssige Säure zurückkehrt. — Der hierauf gegründete Apparat ist in einer Ausführungsform in Fig. 375 im senkrechten Schnitt nach *E-F* (Fig. 376), in Fig. 376 im wagrechten Schnitt nach *C-D* (Fig. 375) und in Fig. 377 im Querschnitt nach *A-B* (Fig. 375) veranschaulicht. In einer aus Sandsteinwänden (z. B. unter Verwendung eines aus Asbest und Alkalisilicaten zusammengesetzten Kittes) aufgebauten und durch eine äussere Bleiummantelung *p* abgedichteten länglich viereckigen Kammer *S*, die an beiden Enden durch Sandsteinplatten s^1 s^2 unter Belassung eines mittleren freien Raumes *O* abgedeckt ist, sind eine Anzahl vorn offener, oben abgedeckter, am zweckmässigsten unter sich gleichgerichtet verlaufender Kanäle *q* unter Belassung von Zwischenräumen q^1 so ein-

Fig. 375.



gebaut, dass ihre senkrechten Seitenwände den Boden der Kammer nicht erreichen, sondern in der ganzen Länge der Kanäle Zwischenräume i bestehen bleiben, und also die Kanäle unten offen sind. Dieselben können parallel zu den Lang- oder zu den Schmalseiten der Kammer angeordnet sein. Die Zwischenräume q^1 sind vorn geschlossen und stehen durch ihre offene Oberseite in freier Verbindung mit dem Raum O. Der Kammer S wird zweckmässig am vorderen Ende beständig Schwefelsäure zugeführt; dieselbe erfüllt

Fig. 376.

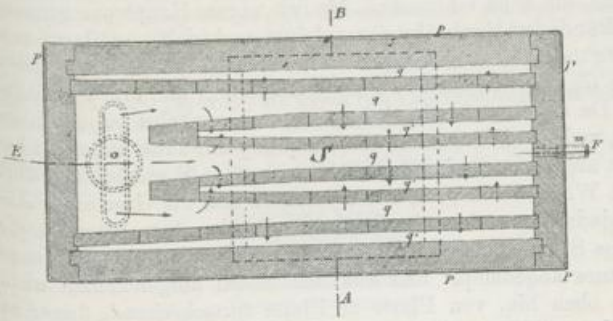
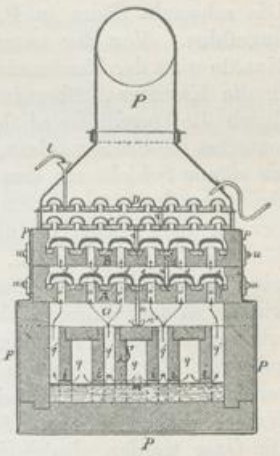


Fig. 377.



den ganzen unteren Theil der Kammer und fliesst einem mit Säuresack versehenen Ablauf m zu, der in der hinteren Schmalseite der Kammer in solcher Höhe angeordnet ist, dass zwischen der Oberfläche der die Kammer erfüllenden Säure und der unteren Fläche der Kanalseitenwände ein enger Zwischenraum bestehen bleibt. Vor den Kanälen ist in der Abdeckungsplatte s^1 eine Oeffnung o angeordnet, durch welche die mittels eisernen Rohres zugeleiteten heissen Gase in die mit Säure bereits beschickte Kammer eintreten, unter Zuhilfenahme von Pressung oder Saugung mit einer mehreren Centimetern Wassersäule entsprechenden Kraft. Die eintretenden Gase vertheilen sich in die Kanäle q und drängen sich aus diesen unter den Kanalseitenwänden hindurch über die Säure weg bez. bis zu einer geringen Tiefe durch dieselbe hindurch in die Zwischenräume q^1, aus denen sie unter wiederholter Bestreichung der Säure nach dem Raum O abziehen. Die Gase werden durch die Unterseiten der Kanalwände gezwungen, auf einer grossen Ausdehnung in Berührung mit der Säureoberfläche zu treten, indem sie von oben herab gegen diese geleitet und dann durch die Enge der Durchgangsspalten zu einer dünnen Schicht auf der Säureoberfläche gleichsam ausgewalzt werden, sich bez. dabei auch in geringer Tiefe durch die Säure wälzen. Die Wirkung dieser Art, die heissen Gase und die Säure zusammenzubringen, ist, dass erstere sich unter vollständiger Sättigung mit Wasserdämpfen und Säuredämpfen „löschen", dass ihre Temperatur beim Austritt aus der Kammer S bis unter 260° gesunken ist. — Die abziehenden Gase werden vortheilhaft für die Vorconcentration der im beschriebenen Apparat dann auf die Enddichte zu concentrirenden Säure, indem dabei die mitgeführten Säuredämpfe zum grössten Theil als flüssige Säure wiedergewonnen werden und die Constructionstheile des bezüglichen Apparates gegen Zerstörung durch Hitze gesichert sind. Dieser letztere Umstand ermöglicht die Benutzung von Vorconcentratoren, welche nach Art der Verstärkungssäulen aus Platten aufgebaut sind. Der zur Vorconcentration dienende Apparat wird dann über dem Raum O aufgebaut. — Der Vorconcentrator ist aus Platten $A\ B\ C\ D$ zu-

sammengesetzt, welche mit Gasdurchlässen o^1, um diese mit einem aufgeworfenen Rand c und mit haubenartigen Säurenverschlüssen s versehen sind, sowie unter einander auf abwechselnd entgegengesetzten Seiten der Säule durch Ueberlaufrohre n in Verbindung stehen. Die Platten sind mit einem Bleimantel p überzogen, der mit dem Bleimantel des Hauptconcentrators verlöthet ist und in einen Dom mit Abzugsrohr P ausläuft. Die schwache Säure (z. B. Kammersäure) wird durch ein Rohr l der obersten Platte zugeführt. Von der untersten Platte führt ein Ueberlaufrohr n in ein auf einen der Kanäle q an der Vorderseite des Raumes O gestelltes Gefäss n^1, aus welchem die Säure in die Kammer S überfliesst. Aus dem Raum O strömen nun die gesättigten Gase durch die Durchlässe o^1 der untersten Platte A unter deren Hauben s, aus denen sie zunächst die Säure verdrängen, um dann schliesslich, ähnlich wie im Hauptconcentrator, als dünne Schicht um den Rand der Haube herumzugleiten und sich, zu Blasen zertheilt, durch die äussere Säure nach oben zu drängen. Dieselben Vorgänge wiederholen sich für jede Platte, bis die Gase schliesslich sehr stark abgekühlt und arm an Säuredämpfen durch P abziehen. Da die Gase feucht sind, können sie zunächst auf den bloss mit Säure benetzten Theilen, welche sie berühren, Verdampfung zur Trockene nicht bewirken, so dass Sulfate nicht abgesetzt werden und die Gaswege vollkommen ungestört erhalten bleiben. Auf dem Wege durch die Platten reichern nun die Gase unter Abgabe von Wärme die Säure dadurch an, dass ein Theil der mitgebrachten Säuredämpfe verdichtet und an die flüssige Säure abgegeben, und dafür eine entsprechende Menge Wasser aus der flüssigen Säure abgedampft und von den Gasen aufgenommen wird. Die Gase werden also nach oben hin, von Platte zu Platte fortschreitend, ärmer an Säuredämpfen, dagegen reicher an Wasserdämpfen und zugleich kälter, während umgekehrt die flüssige Säure nach unten hin von Platte zu Platte säurereicher, wasserärmer und heisser wird. — Um den Widerstand zu vermindern, welche die Summe der aus den Hauben s zu verdrängenden Flüssigkeitssäulchen den Gasen entgegengestellt, werden letztere künstlich durch die Vorrichtung hindurchgepresst oder gesaugt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels enthält 93 bis 96 Proc. sog. Monohydrat, H_2SO_4. Ausnahmsweise wird durch weitere Verdampfung in Glas- oder Platingefässen hieraus stärkere Säure von 97 oder höchstens 98 Proc. dargestellt; noch stärkere Säure lässt sich auf diesem Wege nicht gewinnen, da das Monohydrat selbst schon bei mässiger Erwärmung sich theilweise dissociirt und Säure von 98 bis 98,5 Proc. zurücklässt. G. Lunge hat nun gefunden, dass man durch Abkühlung von 98proc. Säure leicht auf fabrikmässigem Wege bei wenig unter 0° Monohydrat auskrystallisiren lassen kann, dass man dieses aber auch aus Säuren von 97 oder sogar 96 Proc. ebenfalls noch durch mässige Abkühlung (etwa auf —10° erhalten kann, wenn man die Erscheinung der Ueberschmelzung durch einige eingeworfene Krystalle des Monohydrates mit oder ohne Umrühren aufhebt. Man stellt zunächst durch Gefrierenlassen bei etwa —10° einer 98proc. Säure, welche durch Mischen von gewöhnlicher mit rauchender Schwefelsäure gewonnen wurde, eine kleine Menge von Monohydratkrystallen her. Die 96- bis 97proc. Schwefelsäure wird nun auf mindestens 0° abgekühlt; dann wirft man einige Krystalle hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die Krystallbildung beendigt ist. Hierauf trennt man die Mutterlauge von den Krystallen durch Abtropfen, Absaugen, Pressen, Ausschleudern u. dgl., wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Das Verfahren bewährt sich (J. 1890, 465).

Eigenschaften der Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure von der Formel H_2SO_4 hat ein spec. Gewicht von 1,8384 und ist eine im reinen Zustande farblose Flüssigkeit, welche aber gewöhnlich durch hineingerathene Staubtheilchen gelblich oder bräunlich gefärbt ist[1]). Sie ist dickflüssig und ölartig, zerstört organische Stoffe unter Abscheidung

1) Rothfärbung der Schwefelsäure tritt ein, wenn Nitrose haltige Schwefelsäure mit Eisenoxydul bez. Ferrosulfat zusammenkommt:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

$$\text{oder } 2FeSO_4 + N_2O_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + H_2O.$$

Auf dieselbe Weise wird auch schwach nitrose Schwefelsäure beim Stehen in eisernen Behältern geröthet. Die Rothfärbung entsteht nur wenn die Schwefelsäure z. B. von 60° B. schwach nitros ist und der eiserne Behälter eisenoxydulhaltigen Schlamm enthält, oder wenn

von Kohle und ist in so hohem Grade hygroskopisch, so dass sie nach und nach das Fünfzehnfache ihres Volumens Wasser anzuziehen vermag. Mit Wasser gemischt entwickelt sie grosse Mengen von Wärme. Der Siedepunkt der höchst concentrirten Säure liegt bei 338°.

Kohlrausch hat gezeigt, dass die Schwefelsäure unterhalb ihrer vollständigen Concentration ein Maximum der Dichte besitzt. G. Lunge (J. 1883, 271; 1890, 446) gab Tabellen der Volumengewichte der Schwefelsäuren für die Temperatur von 15°, reducirt auf Wasser von 4° und luftleeren Raum (S. 424 gekürzt).

Anwendung. Die Schwefelsäure findet eine ausserordentlich ausgedehnte und mannigfache Anwendung, z. B. zur Darstellung vieler Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, Schwefligsäure, Kohlensäure, Weinsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure), zur Darstellung von Superphosphat, zur Bereitung des Chlors, des Glaubersalzes, behufs der Sodadarstellung und der Fabrikation von Kaliumsulfat (aus dem Chlorkalium des Carnallits), schwefelsaurem Ammoniak, Alaun und Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol), Barytweiss, zur Darstellung von Wasserstoffgas, des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle, der Pikrinsäure, zur Scheidung des Goldes vom Silber, zur Entsilberung des Kupfersteins und des Schwarzkupfers durch die sogenannte Schwefelsäurelaugerei, zum Raffiniren des Rüböls, Erdöls und Paraffins, zur Darstellung vieler Theerfarbstoffe, zur Fabrikation des Stärkezuckers, des Pergamentpapiers, der Wichse, zum Trocknen des durch den Deaconprocess erhaltenen Chlorgases, zum Beizen des Eisenblechs vor seiner Umwandlung in Weissblech u. s. w.

Schwefelsäureproduction. Die gesammte deutsche Schwefelkiesförderung betrug nach Hasenclever im J. 1882: 158 409 t, dagegen 1897 schon 845 600 t (von 60° B.), davon aus

deutschem Kies	80 000 t
ausländischem Kies	571 000
Zinkblende	136 900
Oker und Mansfeld	50 700
Gasreinigungsmasse	7 000

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3, bildet lange bei 14,8° schmelzende Prismen, siedet bei 46,2°; bei Gegenwart von geringen Feuchtigkeitsspuren bildet es durch Polymerisation weisse bei 50° schmelzende Nadeln. Fabrikmässig wurde das Anhydrid in Form von Oleum bis Ende der siebziger Jahre ausschliesslich von Starck in Prag aus Vitriol hergestellt (S. 395). Cl. Winkler[1]) zeigte, dass beim Ueberleiten von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff über Platinasbest Trioxyd entsteht. Anfangs wurde Schwefelsäure in der Glühhitze in Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser zerlegt, letzteres zunächst durch concentrirte Schwefelsäure entfernt, und das Gemenge von Schwefligsäure und Sauerstoff durch glühenden platinirten Asbest geführt, wo es wieder in Trioxyd verwandelt wird. Später verwandte Winkler auch sonstige Schwefligsäure und Luft bez. Röstgase. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg in der Freiberger Hütte, der Rhenania u. a. eingeführt.

Nach Hänisch und Schröder wird die Verbindung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff beim Ueberleiten über Platinasbest[2]) u. dgl. wesentlich dadurch befördert, dass man das Gasgemenge unter Druck setzt. Die richtige Mischung von Schwefel-

---

der eiserne Behälter schlammfrei d. h. eisenoxydulsulfatfrei ist, bei längerem Stehen in diesem Behälter, wobei allmählich von der 60er Säure etwas Eisen gelöst wird. Röthung der Schwefelsäure kann auch bei der Fabrikation der Schwefelsäure eintreten durch eisenhaltigen Flugstaub und Nitrose (J. 1890, 467).

1) J. 1875, 296; 1877, 232; 1879, 384; 1884, 301.

2) Grillo und Schröder (J. 1899) empfehlen statt der bisherigen festen Unterlage (Asbest u. dgl.) lösliche Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und der Metalle, welche zur Herstellung der Contactmasse in ihrer wässerigen Lösung mit der Lösung des fein zu vertheilenden Platinsalzes gemischt werden. Das Gemisch der Lösungen wird sodann eingedampft und die sich abscheidenden Salzkrusten getrocknet und zu annähernd gleichmässiger Korngrösse zerkleinert. Das hierbei abfallende Pulver wird von Neuem in Wasser gelöst und wie zuvor behandelt, bis sämmtliches Material in eine angemessene Stück- oder Kornform übergeführt ist. — Dieses Material soll direct zur Einfüllung in die zur Ausführung des Contactprocesses dienenden Cylinder oder sonstigen Apparate geeignet sein.

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure Proc. H_2SO_4	1 *l* enthält k bei chemisch reiner Säure H_2SO_4	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure Proc. H_2SO_4	1 *l* enthält k bei chemisch reiner Säure H_2SO_4
1,010	1,4	1,57	0,016	1,490	47,4	58,74	0,876
1,020	2,7	3,03	0,031	1,500	48,1	59,70	0,896
1,030	4,1	4,49	0,046	1,510	48,7	60,65	0,916
1,040	5,4	5,96	0,062	1,520	49,4	61,59	0,936
1,050	6,7	7,37	0,077	1,530	50,0	62,53	0,957
1,060	8,0	8,77	0,093	1,540	50,6	63,43	0,977
1,070	9,4	10,19	0,109	1,550	51,2	64,26	0,996
1,080	10,6	11,60	0,125	1,560	51,8	65,08	1,015
1,090	11,9	12,99	0,142	1,570	52,4	65,90	1,035
1,100	13,0	14,35	0,158	1,580	53,0	66,71	1,054
1,110	14,2	15,71	0,175	1,590	53,6	67,59	1,075
1,120	15,4	17,01	0,191	1,600	54,1	68,51	1,096
1,130	16,5	18,31	0,207	1,610	54,7	69,43	1,118
1,140	17,7	19,61	0,223	1,620	55,2	70,32	1,139
1,150	18,8	20,91	0,239	1,630	55,8	71,16	1,160
1,160	19,8	22,19	0,257	1,640	56,3	71,99	1,181
1,170	20,9	23,47	0,275	1,650	56,9	72,82	1,202
1,180	22,0	24,76	0,292	1,660	57,4	73,64	1,222
1,190	23,0	26,04	0,310	1,670	57,9	74,51	1,244
1,200	24,0	27,32	0,328	1,680	58,4	75,42	1,267
1,210	25,0	28,58	0,346	1,690	58,9	76,30	1,289
1,220	26,0	29,84	0,364	1,700	59,5	77,17	1,312
1,230	26,9	31,11	0,382	1,710	60,0	78,04	1,334
1,240	27,9	32,28	0,400	1,720	60,4	78,92	1,357
1,250	28,8	33,43	0,418	1,730	60,9	79,80	1,381
1,260	29,7	34,57	0,435	1,740	61,4	80,68	1,404
1,270	30,6	35,71	0,454	1,750	61,8	81,56	1,427
1,280	31,5	36,87	0,472	1,760	62,3	82,44	1,451
1,290	32,4	38,03	0,490	1,770	62,8	83,32	1,475
1,300	33,3	39,19	0,510	1,780	63,2	84,50	1,504
1,310	34,2	40,35	0,529	1,790	63,7	85,70	1,534
1,320	35,0	41,50	0,548	1,800	64,2	86,90	1,564
1,330	35,8	42,66	0,567	1,810	64,6	88,30	1,598
1,340	36,6	43,74	0,586	1,820	65,0	90,05	1,639
1,350	37,4	44,82	0,605	1,822	65,1	90,40	1,647
1,360	38,2	45,88	0,624	1,824	65,2	90,80	1,656
1,370	39,0	46,94	0,643	1,826	65,3	91,25	1,666
1,380	39,8	48,00	0,662	1,828	65,4	91,70	1,676
1,390	40,5	49,06	0,682	1,830	..	92,10	1,685
1,400	41,2	50,11	0,702	1,832	..	92,52	1,695
1,410	42,0	51,15	0,721	1,834	..	93,05	1,706
1,420	42,7	52,15	0,740	1,836	..	93,80	1,722
1,430	43,4	53,11	0,759	1,838	65,8	94,60	1,739
1,440	44,1	54,07	0,779	1,840	65,9	95,60	1,759
1,450	44,8	55,03	0,798	1,841	..	97,00	1,786
1,460	45,4	55,97	0,817	1,841	..	98,20	1,808
1,470	46,1	56,90	0,837	1,840	..	99,20	1,825
1,480	46,8	57,83	0,856	1,839	..	99,70	1,834

dioxyd und atmosphärischer Luft unter gleichzeitiger Pressung der Gase wird durch eine Zwillingspumpe bewirkt, wobei der eine Cylinder stets dreimal so viel Luft fördert,

als der andere Schwefeldioxyd (J. 1888, 406). Das Verfahren wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik eingeführt und so verbessert, dass die Fabrik bald die anderen weit überholte. Nach Angabe der Fabrik (österreich. Patent; J. 1899, 359) ist die von Hess und Thomsen bestimmte Reactionswärme:

$$SO_2 + O = SO_3 + 32{,}2 \text{ Cal.}$$

Da nun die Reaction zwischen SO_2 und O sich erst bei höherer Temperatur vollzieht, so ist es nothwendig, die Gase oder das Gasgemisch vorzuheizen, bevor sie unter dem Einfluss von Contactsubstanzen sich miteinander verbinden können. Zu dieser den Gasen schon vor Eintritt in die Reaction zugeführten Wärme kommt demnach noch die Verbindungswärme hinzu, und hierdurch kann ihre Temperatur je nach ihrem Gehalt an schwefliger Säure ganz enorm, bis zu heller Glut gesteigert werden. — Es wurde nun gefunden, dass diese Anhäufung von Wärme bei der praktischen Ausführung der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid sehr schädlich wirkt: die eisernen Apparate werden vorzeitig durch Oxydation zerstört, die Wirkung der Contactsubstanz wird abgeschwächt, die Leistungsfähigkeit der Apparate wird vermindert, und der Verlauf der Reaction, der möglichst quantitativ sein sollte, wird beeinträchtigt. — Der ungünstige Verlauf der Reaction erklärt sich durch die Beobachtung, dass eine theilweise Rückzersetzung von SO_3 in SO_2 und O schon bei Temperaturen erfolgt, die die günstigsten Bildungstemperaturen nur wenig übersteigen, während zugleich die Vereinigung von SO_2 und O in den ersten Theilen der Contactmasse sich sehr viel rascher vollzieht als in den darauffolgenden und daher der ganze Apparat von Anfang an überhitzt wird. Die Umkehrung der Reaction nimmt um so grösseren Umfang an, je mehr der Contactapparat durch den Wärmeüberschuss überhitzt wird, also je mehr Gas oder je concentrirteres Gas durch den Contactapparat strömt; in Folge dessen wird entweder eine weitgehende Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff überhaupt verhindert, oder es wird schon gebildetes Anhydrid rückwärts zersetzt. Daher verlässt die schweflige Säure den Apparat teilweise unverändert und kann höchstens noch durch anderweitige Vorkehrungen, z. B. Verarbeitung in einer Bleikammer, Darstellung von Bisulfit u. s. w. nutzbar gemacht werden. — Das neue Verfahren besteht darin, dass man der Contactmasse und den Contactapparaten den schädlichen Wärmeüberschuss durch äussere Kühlung eigens und in regelbarer Form entzieht. In Folge dessen ist es möglich, die Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid quantitativ in ähnlicher Weise zu gestalten, wie dies beim Kammerprocess der Fall ist, und es werden die Apparate und die Contactmasse durch den kälteren Verlauf der Reaction geschont und ihre Leistungsfähigkeit ausserordentlich erhöht. — Die Ausführung des Verfahrens hängt besonders von der Concentration der zu verarbeitenden Gase ab. Die Abkühlung des Contactapparates erzielt man im Allgemeinen durch einen in seiner Stromstärke und seiner Temperatur regelbaren Gasstrom, z. B. mit Luft oder mit den zu verarbeitenden Gasen selbst. Doch kann die Abkühlung auch auf eine andere Weise, z. B. in Flüssigkeitsbädern, insbesondere in Metallbädern, deren Temperatur regulirbar ist, ausgeführt werden. Bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst zur Kühlung des Contactapparates führt man den Gasstrom ganz oder theilweise in einen das Contactrohr umgebenden Raum, in dem er der Contactmasse die überschüssige Wärme entzieht. Die aus dem Kühlraum austretenden Gase werden dann auf die für den günstigen Verlauf der Reaction geeignete Temperatur gebracht, bevor sie in die Contactmasse eintreten; hierzu ist je nach der Concentration der Gase u. U. noch ihre besondere Abkühlung oder Heizung erforderlich.

In den belgischen Patenten Nr. 137 751, 137 752, 137 753 derselben Fabrik wird besonders die Reinigung der Röstgase beschrieben, dass man die heissen Gase mittels eines Gas- oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten

Schwefel vollkommen verbrennt, die in den heissen Gasen enthaltene concentrirte Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch die harten Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung von schädlichen Wasserstoffverbindungen verhindert, dass man weiter die Gase allmählich abkühlt und hierauf einem Waschprocesse so lange unterwirft, bis die Vornahme einer optischen und chemischen Untersuchung die Abwesenheit von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Arsen, Phosphor und Quecksilber und ihrer Verbindungen ergibt, worauf die Gase schliesslich getrocknet werden, falls sie mit wässerigen Flüssigkeiten gewaschen waren. — Die Einzelheiten der Fabrikation werden als „Fabrikgeheimniss" behandelt. (Das Verfahren (mit Pt) arbeitet auch in den Elberfelder Farbenfabriken tadellos.)

Die Farbwerke in Höchst benutzen die Verbindungswärme zum Heizen des zuströmenden Gasstromes. Man erhitzt in einem Gegenstromapparat (Fig. 378 u. 379) die zuströmenden, SO_2 und O haltenden Gase zuerst durch directe Wärmezufuhr auf Reactionstemperatur. Beim Durchströmen der Contactsubstanz findet die Oxydation zu SO_3 und somit das Freiwerden der Verbindungswärme statt. Die bei *A* aus der Contactsubstanz austretenden SO_3-haltigen Dämpfe haben in Folge dessen eine bedeutend höhere Temperatur als die bei *E* eintretenden SO_2-Gase. Die SO_3-Dämpfe werden den eintretenden SO_2-Gasen entgegengeleitet; das vorhandene bedeutende Temperaturgefälle ermöglicht eine glatte Wärmeübertragung vom abströmenden auf den zuströmenden Gasstrom. Der Gleichgewichtszustand des Processes lässt sich durch Vermehrung oder Verminderung der zuströmenden Gasmenge sehr schnell herstellen. Der Process geht bei jedem Druck, am besten bei Ueberdruck von statten. Dabei ist es einerlei, ob der Gegenstrom, wie in Fig. 378, direct erzeugt, oder, wie in Fig. 379, durch Zwei- oder Mehrtheilung des Systems wechselweise erzeugt wird. Auch können die austretenden, die Verbindungswärme enthaltenden Gase in anderer Weise, z. B. durch Hintereinanderschaltung verschiedener Systeme, zum Heizen der Zuströmungsgase verwendet werden. Grosse Apparate, wie sie für die Grossindustrie in Frage kommen, arbeiten, sobald der Process in Gang gesetzt ist, ganz ohne Wärmezufuhr von aussen.

Fig. 378.

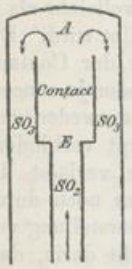
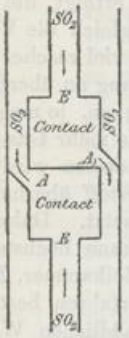


Fig. 379.



Das erforderliche Platin veranlasst hohe Anlagekosten einer solchen Fabrik. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim verwendet daher Kiesabbrände. Der rohe Schwefelkies wird in einem gewöhnlichen Kiesofen zur Verbrennung gebracht. Die zur Verbrennung nothwendige Luft wird vor der Einführung in den Ofen vollständig getrocknet und beim Durchbrennen der noch heissen Kiesabbrände vorgewärmt. Das durch die Verbrennung des Kieses erzeugte, sofort reactionsfähige Gasgemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) wird mit der im Röstraum erzeugten Temperatur unmittelbar durch die in einem Oxydationsraum gelagerte eisenoxydhaltige Contactsubstanz hindurchgeleitet und unter der wechselseitigen Einwirkung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Contactmasse Schwefelsäureanhydrid erzeugt. Die Erfahrungen des Grossbetriebes mit diesem Verfahren haben ergeben, dass die Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid sehr erheblich gesteigert wird, wenn die schwefligsauren Gase, die beispielsweise mit 6 bis 8 Vol.-Proc. schwefliger Säure aus einem normal arbeitenden Schwefelkiesofen entweichen, im Umsetzungsraum bez. vor

dem Eintritt in denselben erheblich mit getrockneter Luft verdünnt werden. Man verdünnt z. B. die mit 6 bis 8 Vol.-Proc. anfallenden Röstgase eines Kiesofens durch Zuführung getrockneter Luft über der abröstenden Schicht und unter den Umsetzungsraum bez. in denselben derartig, dass ein zur Reaction bestimmtes Gasgemisch von etwa 2 bis 3 Vol.-Proc. schwefliger Säure entsteht. Da in Folge der erheblich gesteigerten Luftzuführung eine störende Temperaturminderung im Umsetzungsraum herbeigeführt werden kann, so ist dafür Sorge zu tragen, dass die zugeführte getrocknete Luft vorgewärmt wird. — Zur Entfernung des Arsens aus den Röstgasen lässt dieselbe Firma die Gase durch glühende Kiesabbrände streichen. (J. 1899, 356.)

Diese catalytischen Verfahren sind nicht allein für Anhydrid, sondern auch zur Herstellung concentrirter Schwefelsäure dem bisherigen Verfahren mit Bleikammern und nachfolgender Concentration überlegen, so dass die S. 417 besprochenen Concentrationsapparate voraussichtlich bald verdrängt werden. Für die Herstellung minder starker Schwefelsäure (für Superphosphat u. dgl.) ist der Bleikammerprocess z. Z. noch vortheilhafter, doch ist anzunehmen, dass er bei weiteren Verbesserungen des neuen Verfahrens verdrängt wird.

Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

Weitaus das meiste Ammoniak wird bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (Leuchtgas, Kokerei) und (in England) bituminösen Schiefer erhalten, geringe Mengen aus Melasseschlempe bei Herstellung von Knochenkohle, aus faulenden thierischen Stoffen (Kloakenflüssigkeiten u. dgl.). Die Ueberführung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak ist bis jetzt ohne praktische Bedeutung [1]), auch bei Verwendung von Elektricität (J. 1898, 442).

Zur Herstellung reiner Ammoniaklösung wird Salmiak mit Kalk erhitzt:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Das entwickelte Ammoniakgas wird in kaltes Wasser geleitet, welches bei 15° das 727fache Vol. Ammoniak löst.

Nach Isambert erfordert die bei der Herstellung von Ammoniak vor sich gehende Reaction: $CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ einen Wärmeverbrauch von 109 hw. Aus dem Gemische entweicht bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Luftleere, kein Ammoniak, weil sich die Molecularverbindung $CaCl_2 . 2NH_3$ bildet, welche erst bei 180 bis 200° Ammoniak abgibt. Durch Baryt und Strontian wird aus Chlorammonium ebenfalls erst bei 180 bis 200° Ammoniak entwickelt, während durch Bleiglätte schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak frei wird. (J. 1885, 224.)

In neuerer Zeit wird die Ammoniaklösung meist unmittelbar aus Gaswasser gewonnen (S. 435).

Die wichtigsten Verwendungen des Ammoniaks sind die für Eismaschinen (S. 375), zu welchem Zweck das verflüssigte Ammoniak von einigen Fabriken geliefert wird, für Ammoniaksoda und Herstellung von Salzen.

Ammoniak [2]) aus Gaswasser (vgl. S. 33, 84). Gaswasser enthält meist 5 bis 20 g Ammoniak im Liter; ein Theil desselben ist in beim Kochen

1) J. 1880, 359; 1881, 192; 1882, 288; 1883, 284; 1884, 323; 1885, 225; 1887, 512; 1888, 411; 1892, 323; 1894, 463; 1895, 407.

2) Ammoniak ist giftig. Schon bei 0,05 Proc. Ammoniakgehalt der Luft zeigen sich Reizerscheinungen, bei 0,6 Proc. trat der Tod von Thieren zuweilen schon nach $1^1/_2$ Stunden ein. Einige Thiere ertragen mehr. Kohlensaures Ammonium wirkt wie freies Ammoniak. — Menschen können bei einiger Gewöhnung 0,03 bis 0,05 Proc. Ammoniak vertragen. Grösserer Ammoniakgehalt ist in Arbeitsräumen jedenfalls unzulässig, da hierbei bereits Entzündungserscheinungen und Brechreiz eintreten. (J. 1886, 274.)

Spec. Gewicht der Ammoniaklösungen nach G. Lunge und Wiernik.

Spec. Gewicht bei 15°	Proc. NH_3	1 *l* enthält NH_3 bei 15° g	Correction des spec. Gewichts für ± 1°	Spec. Gewicht bei 15°	Proc. NH_3	1 *l* enthält NH_3 bei 15° g	Correction des spec. Gewichts für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

des Wassers flüchtigen, der Rest in nicht flüchtigen Verbindungen vorhanden.

Flüchtig	Nicht flüchtig
Ammoniak, freies (selten),	Schwefelsaures Ammonium,
Ammoniumcarbonat,	Schwefligsaures „
Ammoniumsulfhydrat, $NH_4 . SH$,	Thioschwefligsaures „
Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$,	Thiokohlensaures „
Cyanammonium,	Rhodanammonium,
	Ferrocyanammonium,
	Chlorammonium.

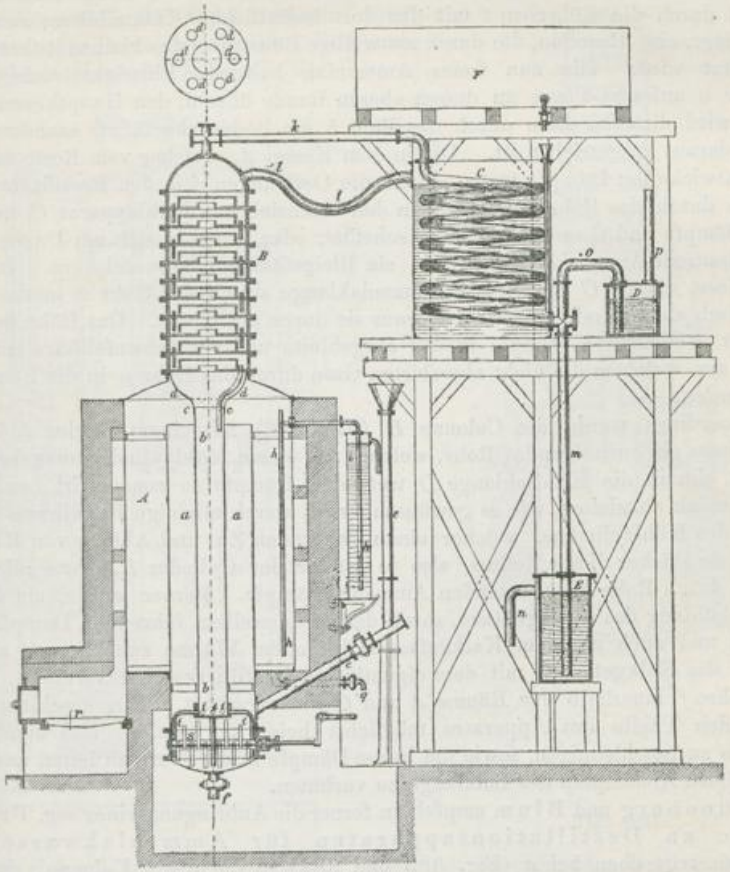
Letztere Verbindungen werden bei der Destillation des Gaswassers durch Kalk zersetzt.

Von den neuen Destillationsapparaten sind besonders folgende bemerkenswerth.

Der Apparat von H. Grüneberg (J. 1882) besteht aus einem Destillirkessel *A* (Fig. 380 u. 381), einem Rectificator *B*, einem Kühlapparat *C*, verbunden mit einem Absorptionsgefäss *D* und einer hydraulischen Absperrung *E*. Der aufrechtstehende cylindrische Destillirkessel *A* hat eine concentrische innere Abtheilung *a*, welche den unteren

Boden des Kessels durchbricht und sich unterhalb desselben fortsetzt; sie ist mit einem gewölbten Boden geschlossen und letzterer mit einem Ablasshahn *f* versehen, welcher zum Entfernen der Unreinigkeiten des durch das Rohr *e* in den Cylinder *a* eingeführten Kalkes, sowie zum Ablassen des in demselben gebildeten Gypses dient. In der Abtheilung *a* hängt concentrisch das Rohr *b* bis hinunter zu dem cylindrischen Ansatz

Fig. 380 und 381.



derselben. Dieses Rohr *b* ist unten geschlossen und mit Abflussröhrchen *t* versehen, oben dagegen mittels eines bei *d* durch eine Reihe von Oeffnungen durchbrochenen Kragens *c* mit dem Hauptkessel *A* verbunden. In dem genannten cylindrischen Ansatze befindet sich ein kleiner Rührapparat *s*, bestimmt, den durch das Rohr *e* eingeführten Kalk in innige Berührung mit der durch die Röhrchen *t* aus dem inneren Rohr *b* herabkommenden, von flüchtigen Ammoniakverbindungen befreiten Flüssigkeit zu bringen. Der Kessel *A* hat ein Abflussrohr *h*, welches ausserhalb des Apparates in dem cylindrischen Gefäss *i* hydraulisch abgesperrt ist, und ausserdem einen Ablasshahn *q*, welcher seine vollständige Entleerung ermöglicht. Auf dem Destillirkessel *A* ist ein Rectificator bekannter Construction befestigt, welcher auch durch einen mit

Koks oder dergl. gefüllten Scrubber ersetzt werden kann; derselbe ist durch das Rohr *k* mit dem Kühlapparat *C* verbunden; letzterer wird aus dem Behälter *R* gespeist. Das Rohr *l* dient zur Ueberführung des in *C* erwärmten Wassers nach dem Rectificator.

Die rohe Ammoniakflüssigkeit fliesst aus dem Behälter *F* in das Kühlgefäss *C* und von hier mittels des Rohres *l* durch den Rectificator *B* in das absteigende Rohr *b* des Destillirkessels *A*. Am Boden des Einsatzes *a* dieses Kessels trifft sie herabfliessend durch die Röhrchen *t* mit der dort befindlichen Kalkmilch zusammen, wird hier zerlegt, eine Reaction, die durch zeitweilige Bewegung des kleinen Rührapparates *s* unterstützt wird. Die nun freies Ammoniak haltende Flüssigkeit steigt in dem Cylinder *a* auf und fliesst an dessen oberen Rande über in den Hauptkessel *A*. Aus diesem wird dieselbe dann durch das Rohr *h* am Boden abgeführt, nachdem das Ammoniak daraus ausgetrieben ist. Die in dem Kessel *A*, welcher vom Roste aus geheizt wird, entwickelten Dämpfe treten durch die Oeffnungen *d* in den Rectificator und von hier aus durch das Rohr *k* entweder in den beschriebenen Kühlapparat *C*, welcher zugleich Dämpfe und Gase von einander scheidet, oder, wenn es sich um Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak handelt, in ein Bleigefäss mit Schwefelsäure. In ersterem Falle fliesst die in *C* condensirte Ammoniaklauge durch das Rohr *m* in das dasselbe hydraulisch absperrende Gefäss *E*, woraus sie durch *n* abfliesst. Das Röhrchen *o* leitet die nicht condensirten Dämpfe in das ausgebleite und mit Schwefelsäure gefüllte Gefäss *D*, aus welchem die nicht absorbirten Gase durch das Rohr *p* in die Feuerung geleitet werden. —

Neuerdings wurde die Colonne *B* (Fig. 382) mit einem Regler *R* versehen. Es ist dieses ein aufsteigendes Rohr, welches mit einem Kühlcylinder umgeben ist und gestattet, die in die Kühlschlange *D* tretenden Dämpfe so concentrirt bez. so reich an Ammoniak abzuleiten, wie es gewünscht wird, durch alleinige Regulirung der Temperatur des Kühlcylinders, welcher einen dauernden Zu- und Abfluss von Kühlwasser erhält. Je stärker dieser Zufluss, also je kühler der Cylinder *R*, desto reichhaltiger sind die durch Rohr *k* austretenden Ammoniakdämpfe. Ferner wurde, um die schädliche Abkühlung des Kalkgefässes, sowie der zu demselben führenden Dampfröhren zu verhüten und auch um dem Kalkgefäss selbst mehr Wärme zuzuführen, als früher geschah, das Kalkgefäss *C* mit dem eigentlichen Destillirkessel *A* vereinigt, auch die Dampfrohre *f* innerhalb der Räume *A* und *C* hinaufgeführt. Dies geschieht, um die betreffenden Theile des Apparates möglichst heiss zu erhalten und hierdurch die Operation zu beschleunigen, sowie um heisse Dämpfe in die Säure zu leiten und dadurch jedes weitere Abdampfen der Salzlauge zu verhüten.

Grüneberg und Blum empfehlen ferner die Anbringung einer sog. Treppencolonne an Destillationsapparaten für Ammoniakwasser. Die Flüssigkeit tritt oben bei *a* (Fig. 383 und 384) in die obere Colonne, durchfliesst dieselbe den aufsteigenden Dämpfen entgegen, so dass das flüchtige Ammoniak ausgetrieben wird. Von der unteren Colonne *b* tritt das Wasser durch das Rohr *c* nach dem Kalkgefäss *d* über, in welchem durch Zuführung von Kalkmilch das gebundene Ammoniak frei wird. Die so behandelte Flüssigkeit gelangt dann durch das Rohr *e* nach dem Schlammsacke *f* und von da durch Ueberlaufen über die einzelnen Treppen der Colonne nach dem Ablaufe *g*. Umgekehrt tritt der zum Destilliren dienende Dampf durch das mit Löchern versehene Schlangenrohr *h* unten bei der Treppencolonne ein, steigt, durch die concentrischen Scheidewände *i* gezwungen, an der Colonne hoch, geht durch die Rohre *k* in die Mantelrohre *l*, welche den Dampf zwingen, die Flüssigkeit im Kalkkessel zu durchstreichen, und steigt dann durch *m* nach der oberen Colonne, welche er, mit den Ammoniakdämpfen gemischt, bei *n* verlässt. Somit kommt das abgetriebene

Wasser, welches nur noch einen Theil des durch Kalk freigemachten Ammoniaks enthält, auf der Treppencolonne in innigste Berührung mit dem frisch zutretenden Dampfe (J. 1885).

Der namentlich für kleinere Gasanstalten bestimmte Apparat von Gareis (J. 1883) enthält in den beiden Behältern *A* und *C* (Fig. 385 S. 432) die abzudestillirende Flüssigkeit, während der Behälter *B* ausserdem noch aus dem Behälter *D* einen Zusatz von Kalkmilch erhält. Der Behälter *A* wird durch directes Feuer vom Roste *f* aus geheizt, die Rauchgase entweichen durch das Rohr *n* in den Schornstein. Die sich aus der in *A* befindlichen Flüssigkeit entwickelnden Gase und Dämpfe durchströmen in der Richtung der Pfeile die in *B* mit Kalkmilch versetzte Flüssigkeit, erhitzen diese zum Sieden und ziehen dann in gleicher Weise durch das frische Ammoniakwasser im Behälter *C*, um schliesslich durch Rohr *h* zu den Condensationsvorrichtungen zu gehen. Ist durch längeres Sieden aus der in *B* befindlichen Flüssigkeit alles Ammoniak ausgetrieben, so wird durch Oeffnen des Hahnes *i* der Behälter *B* entleert und alsdann, nach Wiederschliessen desselben, der Hahn *k* geöffnet, wodurch die in *C* befindliche Flüssigkeit unten in den Behälter *A* einströmt. Die hier befindliche Flüssigkeit steigt in die Höhe, überfliesst den oberen Rand des Behälters *A* und ergiesst sich in den Behälter *B*; hat dieser die erforderliche Menge Flüssigkeit aufgenommen, so wird der Hahn *k* geschlossen und alsdann durch Oeffnen des Hahnes *l* so viel Kalkmilch aus dem Behälter *D* in den Behälter *B* gebracht, als erfahrungs-

Fig. 382.

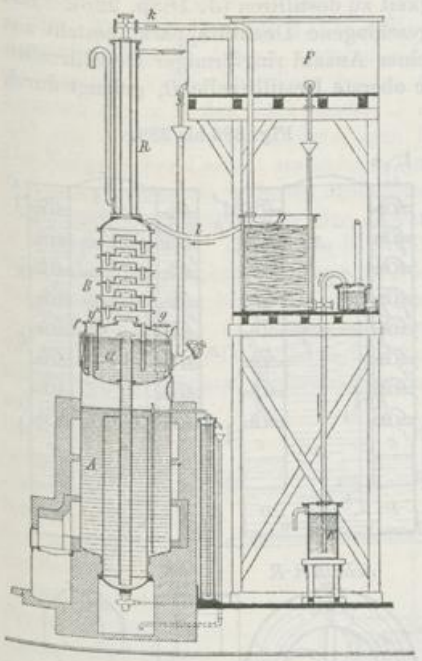


Fig. 383.

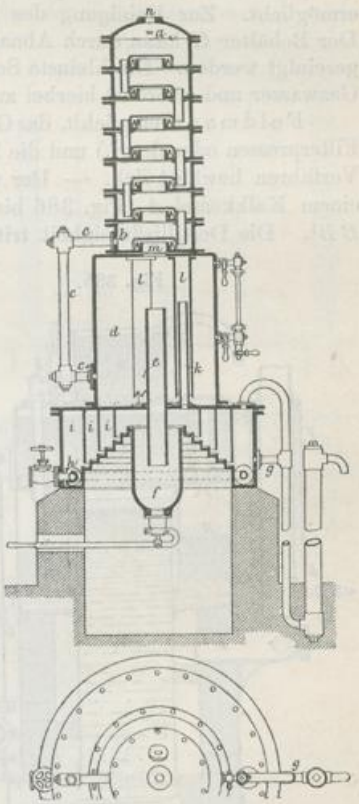


Fig. 384.

gemäss zur Aufschliessung des gebundenen Ammoniaks erforderlich ist. Der Behälter *C* wird hierauf wieder mit frischer abzudestillirender Flüssigkeit aus einem höher gestellten Behälter gefüllt, worauf das Abdampfen wieder von Neuem beginnt. Die Wiederfüllung des Behälters *C* geschieht vortheilhaft langsam, innerhalb etwa 4 Stunden; zu dem Zwecke durchläuft das Gaswasser, bei *t* eintretend, langsam den Vorwärmer *V* und kommt hierdurch in vorgewärmtem Zustande in den Behälter *C*. Durch Abnahme des Verschlussdeckels *o* ist je nach Bedarf eine bequeme Reinigung des Behälters *A* ermöglicht. Zur Reinigung des Behälters *B* dienen mehrere kleine Mannlöcher *p*. Der Behälter *C* kann durch Abnahme des kleinen Kalkmilchbehälters *D* geöffnet und gereinigt werden. Die kleinste Sorte dieser Apparate verarbeitet in 24 Stunden 1 cbm Gaswasser und erfordert hierbei zur Heizung nur 50 k Koksabfall.

Feldmann empfiehlt, das Gaswasser mit Kalk zu mischen, nun zu filtriren (durch Filterpressen oder dergl.) und die klare Flüssigkeit zu destilliren (J. 1885, 226). Das Verfahren bewährt sich. — Der von ihm vorgeschlagene Destillirapparat besteht aus einem Kalkkessel *A* (Fig. 386 bis 389) und einer Anzahl ringförmiger Destillirzellen *B B*[1]. Die Destillirflüssigkeit tritt bei *i* in die oberste Destillirzelle *B*, gelangt durch

Fig. 385.

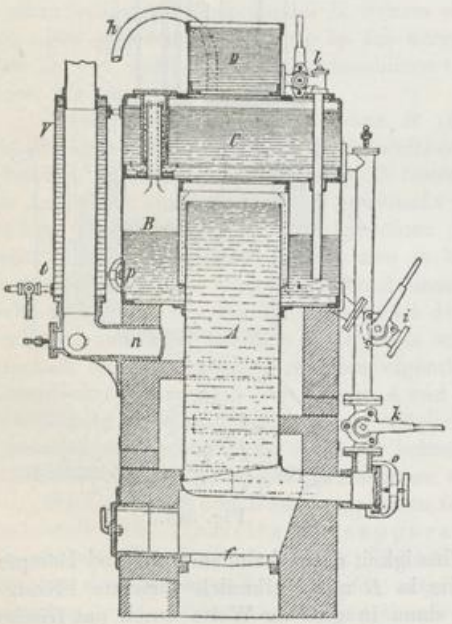
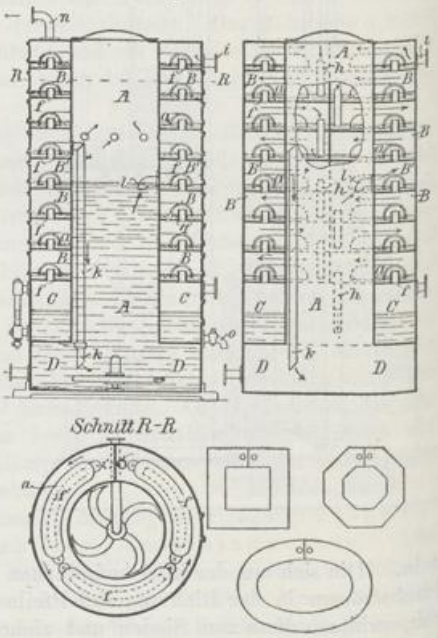


Fig. 386 bis 389.

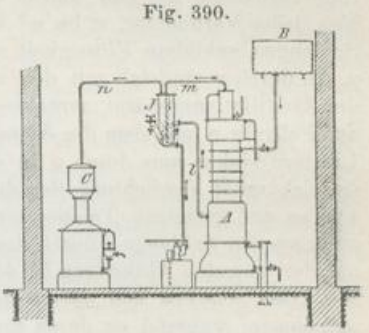


Ueberlaufrohre *h* auf die nächst unteren Zellen und tritt, von den flüchtigen Ammoniakverbindungen befreit, durch das Rohr *k* in den Kessel *A*, welchem durch eine Zuführleitung im Untertheil *D* von *A* in bestimmten Zwischenräumen Kalkmilch zugeführt wird, um das gebundene Ammoniak zu zersetzen. Durch eine mittels Zweigrohre im Unterraum *D* vertheilte Dampfeinströmung wird die Vermischung der Ammoniakflüssigkeit mit der Kalkmilch bewirkt. Bei *l* tritt die Ammoniakflüssigkeit in die Zelle *B*[1], gelangt von hier durch Ueberlaufrohre in die darunterliegenden Zellen *B* und schliesslich in die Sammelzelle *C* und verlässt den Apparat vollkommen abgetrieben bei *o*.

Durch eine im Oberraum der Zelle C eingeführte Leitung wird der Dampf für die Destillation zugeführt, während die Destillationsproducte durch den Krümmer n abgeleitet werden (J. 1894).

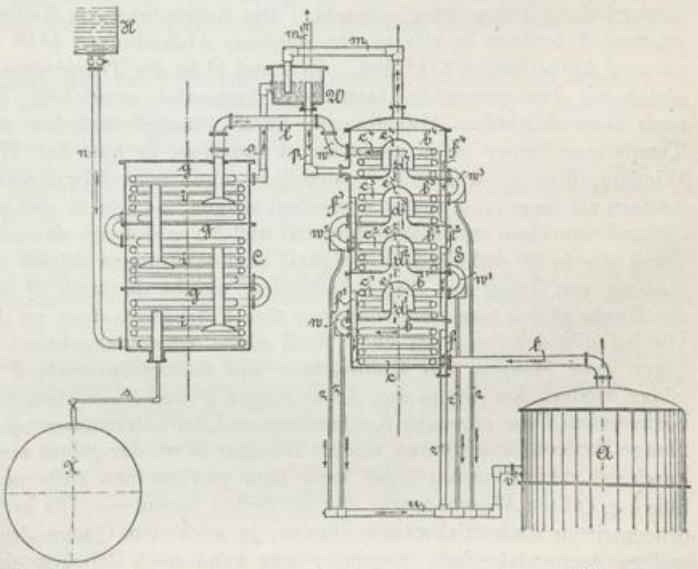
Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft will die Kalkwäscher in einer solchen Höhe über der Ammoniakblase anordnen, dass die nicht völlig ausgenutzte Kalkmilch freiwillig und ununterbrochen nach der Ammoniakblase abläuft, wobei stets dafür gesorgt werden muss, dass dem Wäscher bedeutend grössere Kalkmengen zugeführt werden, als zum Binden der Kohlensäure u. dgl. nothwendig sind. Hierdurch wird die bekannte Apparatenanordnung und deren Bedienung wesentlich vereinfacht, da dieselbe bisher besonderer Vorrichtungen, um den Inhalt der ausgeschalteten Wäscher in die Ammoniakblase zu entleeren, bedurfte. Aus dem Behälter B (Fig. 390) fliesst der Ammoniakblase A das zu verarbeitende Ammoniakwasser zu. Die Destillate werden durch das Eintauchrohr m in den Kalkwäscher J eingeführt und von dort durch das Rohr n zum Kühler C. Der Kalkwäscher J erhält am unteren Ende seinen Zufluss an Kalkmilch, während diese vermittels des Ueberlaufrohres l selbstthätig der Ammoniakblase A zugeführt wird. Damit die Kalkmilch selbstthätig den Kalkwäscher J verlässt, ist dieser derart angeordnet, dass seine Ueberlaufrohrmündung sich höher befindet als der Flüssigkeitsspiegel in der Destillirblase A (J. 1896).

Fig. 390.



Nach Solvay (J. 1889) ist es wesentlich, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vor der eigentlichen Destillation der Ammoniakwässer zu entfernen. Der hierfür bestimmte Scheideapparat bildet eine Säule S (Fig. 391), zusammengesetzt aus einer Anzahl über einander liegender Abtheilungen b bis b^4. Jede dieser Abtheilungen enthält eine Schlange c bis c^4; die Schlange jeder Abtheilung ist mit denen der benachbarten Abtheilungen durch aussen liegende Muffen w bis w^3 in freier Verbindung. Jede Abtheilung steht mit der nächsten oberen durch einen Stutzen d^1 bis d^4, der von einer Haube e^1 bis e^4 überdeckt ist, sowie mit der nächst unteren Abtheilung

Fig. 391.



durch ein Ueberlaufrohr f^4 bis f^1 in Verbindung. Die im eigentlichen Destillationsapparat A entwickelten flüchtigen Producte strömen durch das Rohr t ab, welches sie in die Schlange c der untersten Abtheilung b leitet, durchströmen c in deren ganzer Ausdehnung, treten dann durch w in die Schlange c^1, aus dieser durch w^1 in c^2 u. s. f., bis sie aus der obersten Schlange durch w^4 und l in den Condensator C gelangen, aus welchem sie als concentrirte Flüssigkeit durch das Rohr s nach dem Behälter X abfliessen. Der Condensator ist ebenfalls aus einer Anzahl über einander liegender Abtheilungen g zusammengesetzt, deren jede mit der nächst unteren durch ein Ueberfallrohr verbunden ist, und welche sämmtlich von einer Schlange i durchzogen sind. — Von jeder Verbindung w bis w^3 kann man ein Rohr z abgehen lassen, um die in den Schlangen gebildete Flüssigkeit nach einem Sammler u zu leiten, aus welchem sie, z. B. durch v zugleich mit den zu destillirenden geschiedenen Ammoniakwässern, in den Destillationsapparat zurücktreten. — Das untere Fach der Schlange i steht durch das Fallrohr n mit dem die Ammoniakwässer enthaltenden Behälter H in Verbindung. Letztere sinken nun durch n in die Schlange i und steigen in dieser nach oben, wobei sie sich unter Verdichtung der durch l einströmenden Dämpfe bez. Gase erwärmen. Die so auf geeignete Temperatur, etwa 40°, vorgewärmten Ammoniakwässer treten oben aus der Schlange i durch das Steigerohr o in das Waschgefäss W über, wo sie die aus der obersten Abtheilung b^4 des Scheideapparates durch m entweichenden Dämpfe bez. Gase waschen und daraus alles Ammoniak, welches diese etwa noch enthalten, aufnehmen, während sie deren ganzen Gehalt an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff frei durch m^1 entweichen lassen. Aus dem Waschgefäss k sinken die Ammoniakwässer durch das Fallrohr p in die oberste Abtheilung b^4 des Scheideapparates, erwärmen sich hier an der Schlange c^4, fliessen durch das Ueberlaufrohr f^4 in die Abtheilung b^3, erlangen hier durch die Berührung mit der Schlange c^3 einen noch höheren Wärmegrad, fallen dann durch f^3 nach b^2 und darauf durch f^2 nach b^1, und endlich durch f^1 nach b, welches sie durch den Ueberlauf f verlassen, um durch die Leitung r bei v in den eigentlichen Destillationsapparat A überzutreten. Während ihres Durchganges durch die Abtheilungen b^4 bis b^1 und b werden die Ammoniakwässer nach und nach auf eine immer höhere Temperatur gebracht. Die Entbindung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beginnt bereits in den obersten Abtheilungen $b^4 b^3$ und setzt sich in den unteren Abtheilungen $b^2 b^1$ fort. In b und b^1 ist die Temperatur so hoch, dass sich zugleich mit den genannten Gasen auch Ammoniak entwickelt; da dieses aber in den nach oben folgenden Abtheilungen durch Flüssigkeitssäulen streichen muss, deren Temperatur immer mehr abnimmt, so unterliegt es hier der Wiederverdichtung bez. Wiederauflösung, während Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sich nicht lösen, sondern als Gase im Apparat nach oben steigen. — Die in der untersten Abtheilung b entbundenen Gase entweichen durch d^1 und b^1, wobei sie sich unter der Haube e^1 her durch die in b^1 enthaltene Flüssigkeit hindurchdrängen müssen und hierdurch die Entbindung von Gasen aus dieser befördern, welche sie durch d^2 mit nach b^2 reissen, wo die Haube e^2 den Gasstrom wiederum eine Flüssigkeitssäule zu durchstreichen zwingt. Hierbei gibt der Gasstrom einen Theil seines Ammoniakgehaltes wieder ab, nimmt dagegen neue Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf. Dieselben Vorgänge wiederholen sich in den Abtheilungen b^3 und b^4, so dass die schliesslich durch m abziehenden Gase nur noch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nebst einer geringen Menge Ammoniak enthalten, die im Wascher W wieder gelöst wird. Die aus letzterem durch m^1 entweichenden Gase kann man gewünschten Falls noch einen zweiten, mit Säure gefüllten Waschapparat durchstreichen lassen. — Die in X sich aufsammelnden concentrirten Ammoniakwässer können, je nach dem Gange des Apparates, jeden gewollten Ammoniakgehalt erreichen; man kann nach Belieben eine kaustische Flüssig-

keit mit einer Dichte von nahezu 1° oder selbst von noch geringerer Dichte bis zu 0° B., z. B. mit 20 bis 30 Proc. Ammoniak oder eine nur zum Theil caustische Flüssigkeit von noch grösserer Concentration herstellen.

Um den Stickstoff in Torfkohle oder Koks möglichst in Ammoniak überzuführen, hat man wiederholt versucht, das Glühen im Wasserdampfstrome fortzusetzen. Der praktische Erfolg ist bis jetzt unbedeutend. (J. 1893, 383; 1896, 371; 1897, 440.)

Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser. Nach Angabe der Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (J. 1897) entwickelt das in einem Vorwärmer vorgewärmte, im Zersetzungsgefäss der Colonne mit Kalk behandelte Gaswasser mit zugeleitetem und gespanntem Dampf ein Gas- und Dampfgemisch, welches wesentlich aus Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Empyreuma und Wasserdampf besteht. Der grösste Theil des Wasserdampfes wird in der auf das Zersetzungsgefäss aufgesetzten Colonne zu Wasser verdichtet und fliesst nach ersterem zurück. Das übrige Gasgemenge wird durch mit Kalkmilch gefüllte Wäscher geleitet, welche die Wärme der Gase annimmt und in Gegenstrom zu denselben mit nur geringem Ueberschuss in solchen Mengen zugeführt wird, als zur Absorption der Kohlensäure nöthig wird. Der etwa aufgenommene Schwefel wird beim weiteren Lauf der Kalkmilch durch Ammoniak und Kohlensäure, sowie die nach und nach höher werdende Temperatur wieder flüchtig gemacht. Der kohlensaure Kalk gelangt nach dem Verlassen des ersten Wäschers (von der Colonne aus gerechnet) nach dem Untertheil des Colonnenapparates, wo das etwa aufgenommene Ammoniak wieder verflüchtigt wird. Es ist also ausgeschlossen, dass von hier aus Schwefel nach dem Colonnenapparat zurückgetrieben wird. Das von der Kohlensäure befreite Gasgemisch wird in einem Kühler gekühlt und dann wieder durch Wäscher geleitet, welchen in Gegenstrom zu der Bewegung des Gasgemisches mit geringem Ueberschuss kalte Kalkmilch zugeführt wird, welche den Schwefel vollständig aufnimmt, so dass dem darauf folgenden Oelwäscher und den Kohlenfiltern nur noch die Aufnahme des Empyreuma übrig bleibt. Die gleichzeitige Entfernung von Kohlensäure und Schwefel ist nicht vortheilhaft, da sie mit der erforderlichen Sicherheit nur unter Anwendung von grossem Ueberschuss an Kalk zu erreichen ist.

Nach anderen Angaben wird das Gaswasser mit 6 Proc. gebranntem Kalk versetzt, bei mässigem Feuer gekocht und das in dem Kessel enthaltene Rührwerk alle 10 Minuten einigemal herumgedreht, damit der Kalk nicht festbrennt. Die Ammoniakdämpfe ziehen, nachdem sie in dem über dem Kochkessel befindlichen Kühler die erste Abkühlung erhalten haben, in die Kalkwäscher. Man gibt in den ersten Wäscher z. B. 30 *l* und in die zwei anderen Wäscher je 20 *l* starke Kalkmilch. Die Kalkmenge muss reichlich genug sein, um allen Schwefelwasserstoff in den Wäschern zurückzuhalten, damit die beiden Kohlenfilter lediglich das Empyreuma zurückhalten. Die Niederschlags-Producte des dritten Wäschers müssen daher öfters auf Schwefel mittels Bleipapier untersucht werden. Zeigt sich bei diesem Wäscher noch Schwefel, so muss der Kalkzusatz verstärkt werden. Hilft auch dieses nicht, so müssen dieselben einen Eisenzusatz erhalten, der aus Raseneisenstein hergestellt wird. Aus dem dritten Wäscher gelangen die Ammoniakdämpfe in die Kühlschlange. In dieser sollen alle Wasserdämpfe niedergeschlagen werden, so dass nur trockenes Ammoniakgas in die dann folgenden Filter eintritt. Die Kühlschlange wird mit kaltem Wasser gekühlt. Kühlt man zu stark, so werden die Ammoniakdämpfe von den niedergeschlagenen Wasserdämpfen absorbirt und fliessen als Salmiakgeist in den dritten Wäscher; lässt man dagegen das Kühlwasser zu heiss werden, so strömen Wasserdämpfe durch die Schlange in die Filter, werden schliesslich in dem Absorptionsgefäss niedergeschlagen und ausserdem findet eine nachtheilige Einwirkung auf die Reinheit des Fabrikates dadurch statt, dass Stoffe, die in den Filtern zurückgehalten werden sollen, durch dieselben hindurchgehen. — Im Anfang der Kochung ist eine Wärme von 30°, die nach und nach auf 40° erhöht wird, angemessen. — Aus der Schlange treten die Ammoniakdämpfe in die beiden Filter. Diese haben in einiger Entfernung über dem Boden einen durchlochten Boden, auf welchem gut ausgeglühte Holzkohlen in Stücken von Wallnussgrösse gepackt werden. In diesen Filtern

wird die letzte Feuchtigkeit und das Empyreuma zurückgehalten. Zur Erzielung einer reinen Waare empfiehlt es sich, beide Filter mit Holzkohlen zu beschicken und die Füllung des ersten Filters längstens nach der zehnten Kochung zu erneuern. Das zweite Filter hält zwanzig Kochungen aus. Die gesättigte Kohle wird in einer Retorte ausgeglüht und kann dann wieder benutzt werden. In einigen Anstalten füllt man das erste Filter mit ausgeglühtem und mit Kalkmilch abgelöschtem Koks, hier und da auch mit Kieselsteinen u. dgl. Aus den Filtern gelangen die Ammoniakdämpfe in den bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllten Absorptionsapparat. (J. 1895.)

Ammoniak aus gefaultem Harne. Bei der Fäulniss des Harnes geht der Harnstoff, CH_4N_2O, unter Wasseraufnahme in Ammoncarbonat über. Der gefaulte Harn wird für sich benutzt, so z. B. zum Entschweissen der Wolle und zum Entfetten des Tuches, oder der Destillation unterworfen. Das Destillat nennt man Harngeist. Zur Destillation verwendet Figuera in dessen Fabrik zu Bondy bei Paris einen Dampfkessel, dessen Dampf in zwei grosse Eisenblechcylinder strömt, die mit gefaulter Gülle angefüllt sind. Das Verfahren hat nur noch sehr geringe Bedeutung.

Ammoniak aus Knochen. Durch trockene Destillation von Knochen, Horn (Hufe von Pferden und Rindvieh, Hornspäne von Horndrehern), der Abgänge von Häuten (Schwanz-, Kopf- und Fussenden aus den Gerbereien), des Fleisches gefallener Thiere u. dgl., zersetzt sich die organische Substanz und bildet Ammoncarbonat, Wasser, Cyan- und Schwefelammon und Thieröl, welches Pyridin, C_5H_5N, Picolin, C_6H_7N, Lutidin, C_7H_9N und Collidin, $C_8H_{11}N$ u. dgl. enthält. Das Ammoncarbonat setzt sich zum Theil in den Kühlgefässen im festen Zustande als sog. Hirschhornsalz *(sal cornu cervi)* ab, oder bleibt zum Theil in der wässerigen Flüssigkeit gelöst (Hirschhorngeist).

Ammoniak als Nebenproduct der Rübenzuckerfabrikation. Beim Kochen des mit Kalkmilch versetzten Rübensaftes entwickelt sich Ammoniak, welches man zuweilen auf Ammonsulfat verarbeitet. — Bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus und Schlempe (Vinasse) liefert letztere nach dem Verfahren von Vincent auch Ammoniak. Eine Fabrik in Courrières lieferte aus den Condensationswässern von der Rübenschlempe jährlich 480 t Ammonsulfat (neben 30 t Methylalkohol) (J. 1882). Führt man über die bei der Melasseentzuckerung sich ergebende Abfalllauge, welche bis zu etwa 30° B. eingedampft und mit porösen Stoffen, z. B. granulirtem Koks, gemischt ist, einen Luftstrom, der eine geringe Menge Wasserdampf enthält, unter gleichzeitiger Zuführung allmählich gesteigerter Wärme, so beginnt die Ammoniakentwickelung gegen 100°; dieselbe ist bei 150° schon sehr beträchtlich, und bei 300° werden bereits mehr als 50 Proc. der Stickstoffverbindungen in Ammoniak übergeführt. Bei steigender Temperatur bildet sich auch aus den schwerer zersetzbaren Stickstoffverbindungen Ammoniak und bei etwa 500° ist die Zersetzung praktisch beendet (J. 1899, 383). — Melasseschlempe soll mit Bauxit gemengt und erhitzt reichliche Mengen Ammoniak liefern (J. 1894, 463; 1896, 371; 1898, 441).

Technisch wichtige Ammoniaksalze. Der Salmiak (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak), NH_4Cl, kam in früherer Zeit aus Aegypten, welches vom 13. Jahrhundert an bis zur zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts ganz Europa mit Salmiak versorgte [1]).

Salmiak wird meist durch Neutralisation des Gaswassers mit Salzsäure gewonnen. Der Rohsalmiak wird sublimirt. Die Sublimation geschieht in gusseisernen flachen Kesseln *w* (Fig. 392), die inwendig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind. Nachdem der Salmiak in den Kessel eingetragen ist, wird erwärmt, bis aus dem Salmiak alles Wasser ausgetrieben worden ist. Darauf legt man Deckel aus Gusseisen *F*, *G* und *H* auf, welche die Gestalt eines Uhrglases haben. Diese Deckel lassen sich mittels der Rollen und Gewichte *B*, *C* und *D* heben und senken. Die Temperatur ist

1) Man bereitete den Salmiak in Aegypten durch Verbrennen des Kameelmistes, wo derselbe als Brennstoff dient. In Europa stellte man zuerst Salmiak durch trockene Destillation der Oelkuchen und aus dem beim Brennen der Pechkohle sich bildenden Russ dar. Die erste Salmiakfabrik Deutschlands war die der Gebr. Gravenhorst in Braunschweig (1759).

mit grosser Sorgfalt zu regeln. Wenn der sublimirte Kuchen eine Dicke von 6 bis 12 cm erreicht hat, unterbricht man die Sublimation, entfernt die erhärtete Masse aus dem Deckel und befreit sie mittels eines Hobels von anhängenden Unreinigkeiten. Eine neben den Sublimiröfen befindliche Trockenvorrichtung, welche mit Hilfe des Schiebers *E* und der Vorrichtung *A* verschlossen werden kann, dient zum Trocknen des zu sublimirenden Salmiaks.

Häufig geschieht das Sublimiren des Salmiaks auch in Töpfen oder in Glaskolben. Der zu sublimirende Salmiak wird mit 20 bis 30 Proc. seines Gewichtes gepulverter Thierkohle gemengt und das Gemisch in einer erhitzten Schale aus Thon oder aus Blei bis zur staubigen Trockene erwärmt und dann in die Sublimirgefässe gebracht.

Der im Handel vorkommende Salmiak ist entweder sublimirt oder krystallisirt. Ersterer bildet meist meniskenähnliche Scheiben von 5 bis 50 k Gewicht, welche weiss und durchscheinend, fettglänzend, klingend und aus faserigen und splitterigen Schichten gebildet sind. Gewöhnlich sind sie aus mehreren Schichten gebildet. Der meiste Salmiak kommt jetzt, durch Umkrystallisiren gereinigt, in feinen Krystallen in den Handel.

Salmiak verwendet man beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, sowie beim Löthen. Ausserdem dient derselbe in der Zeugdruckerei, der Farbenfabrikation, zur Herstellung von Eisenkitt (1 Th. Salmiak, 2 Th. Schwefel und 50 Th. Eisenfeilspäne), von reinem Salmiakgeist, Ammoncarbonat und anderen Ammoniakpräparaten.

Das Ammonsulfat, schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_4$, findet sich in der Natur in kleiner Menge in dem Mineral Mascagnin, in grösserer Menge neben der Borsäure in Mittelitalien. Von den in der Grossindustrie dargestellten Ammoniaksalzen hat das Sulfat gegenwärtig eine ganz überwiegende Bedeutung. Sein Verbrauch hat für Düngezwecke gewaltig zugenommen. Man erhält es, wie S. 432 besprochen, durch

Fig. 392.

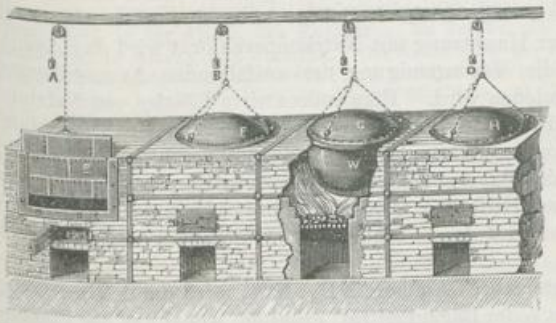
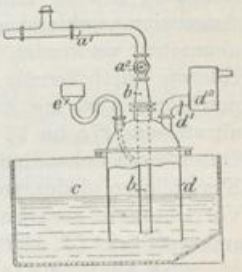


Fig. 393.



Einleiten von Ammoniak und Ammoncarbonat in Schwefelsäure. Es wird z. B. Ammoniak durch Rohr a^1 *b* (Fig. 393) in die Säure im Sättigungskasten *c* geleitet. Da während dieses Vorganges Gase, namentlich Schwefelwasserstoff, entweichen, ist innerhalb des Kastens *c* über dem Zuführungsrohr *b* eine unten offene Glocke *d* angeordnet, welche die Gase aufnimmt und durch ein Rohr d^1 und Apparat d^2 nach einem Kamin o. dgl. hin abführt. Statt nun gegen Ende der Sättigung das gebildete Salz durch Rühren oder Fortkratzen zu entfernen, soll man nach Sauer von der ausserhalb der Glocke im Kasten *c* sich befindenden Säure etwas durch einen Trichter *e* in die Glocke giessen, so dass diese noch ungesättigte Säure sich mit der innerhalb der Glocke befindlichen vermischt, bis die Sättigung der gesammten Säure erreicht ist. Wenn die sämmtliche Säure neutralisirt ist, so wird die Base in einen zweiten Apparat durch Rohr a^1 geleitet, nachdem Hahn a^2 geschlossen worden. Das Salz im Kasten *c* wird ausgeschöpft und zu der verbleibenden Mutterlauge neue Säure gegeben. Hierauf kann nach Beendigung der Arbeit im zweiten Apparat die im ersten wieder aufgenommen werden und

dieser Wechsel sich beständig wiederholen (J. 1893). Die meist braungefärbten Krystalle lassen sich durch Wiederauflösen, Filtriren der Lösung durch Thierkohle und Krystallisiren reinigen, oder dadurch, dass man die Lösung bis zur Krystallisation bringt und die aus der Flüssigkeit während des Abdampfens sich abscheidenden Krystalle herauskrückt, abtropfen lässt und trocknet. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Alaunfabrikation und als Düngemittel [1]).

Das Ammoncarbonat des Handels ist ein Gemisch von Ammonbicarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak. Es wurde früher direct aus den Producten der trockenen Destillation der Knochen, jetzt aber durch Sublimiren eines Gemenges von Salmiak mit Kreide (oder Baryumcarbonat) gewonnen. In die Sublimirgefässe bringt man ein Gemenge von 4 Th. Kreide, 4 Th. Ammonsulfat und leitet während der Sublimation Kohlensäure ein. Oder durch Zusammenführen von Ammoniak und Kohlensäure.

Das Ammoncarbonat bildet in frisch sublimirtem Zustande eine weisse krystallinische und durchscheinende Masse, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser Ammoniak abgibt und dadurch oberflächlich in Ammonbicarbonat, $NH_4 . HCO_3$, übergeht; letzteres gibt sich als Ueberzug von weissem Krystallmehl zu erkennen. Seines stechenden Geruches wegen führt das kohlensaure Ammoniak den Namen Riechsalz. Das reine Ammoncarbonat wird in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges angewendet. Das Ammonbicarbonat schlägt aus gesättigter Kochsalzlösung das Natrium als Natriumbicarbonat nieder; auf diese Reaction gründet sich das unter dem Namen Ammoniaksodaprocess (s. d.) bekannte Verfahren der directen Darstellung von Soda aus Kochsalzlösung.

Zur Gewinnung des Ammoniumperchlorats geht man von dem leicht löslichen und daher zu Reactionen mit doppelter Umsetzung besonders geeigneten Natriumperchlorat aus und behandelt die concentrirte Lösung dieses Salzes mit der concentrirten Lösung eines in Wasser sehr leicht löslichen Ammoniumsalzes, wodurch Ammoniumperchlorat ausfällt. Zur Umsetzung mit Natriumperchlorat wird das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird. Eine concentrirte Lösung von Natriumperchlorat wird mit Ammoniumnitrat oder mit einer stark concentrirten Ammoniumnitratlösung (75 bis 77 Th. Ammoniumnitrat auf 213 Th. Natriumperchlorat) behandelt. Durch diese Behandlung schlägt sich das Ammoniumperchlorat in Form von sehr feinen Kryställchen nieder, welche man mit Hilfe eines Centrifugalfilters oder anderer geeigneter Vorrichtungen auspresst. Hierauf wird das so erhaltene Perchlorat aus heissem Wasser umkrystallisirt (J. 1899).

Das Ammonnitrat, salpetersaures Ammon, $NH_4 . NO_3$, wird durch Umsetzung aus Ammonsulfat und Kaliumnitrat (oder Baryumnitrat) erhalten, wobei aus der Flüssigkeit zuerst Kaliumsulfat sich abscheidet und das in der Flüssigkeit bleibende Ammonnitrat durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen wird. Oder es werden 17 Th. trockenes Natriumnitrat und 13 Th. Ammoniumsulfat in einer Retorte unter Luftverdünnung auf 200 bis 230° erhitzt. Ammoniumnitrat destillirt über. (J. 1893, 386; 1898, 331.) Beim Auflösen in Wasser bewirkt es eine bedeutende Temperaturabnahme (Gefriersalz). Beim Erhitzen zerfällt es in Stickoxydul (Lachgas) und Wasser ($N_2O + 2 H_2O$). Neuerdings dient es vielfach zur Herstellung verschiedener Sprengstoffe.

---

1) Der Düngewerth der Ammoniaksalze ist nach Versuchen von Harz höher als meist angenommen wird. Die meisten Pflanzen: Hirse, Gerste, Reis, Buchweizen, Incarnatklee, Erbsen gedeihen entschieden besser bei der Ammoniakdüngung als bei der mit Salpeter. Mais und Hafer verhielten sich umgekehrt. Weizen und Gerste stehen in der Mitte, der Weizen neigt mehr zum Ammoniak, die Gerste mehr zur Salpeternahrung hin (J. 1887, 513). — Deutschland führte im J. 1890 noch 29 000 t Ammonsulfat ein.

Zur Herstellung von Ammoniumnitrit setzt man zu 1 bis 2 k Arsenigsäureanhydrid 150 bis 200 cc eines Gemisches gleicher Raumtheile Wasser und 66proc. Salpetersäure, erwärmt, lässt, wenn rothe Dämpfe auftreten, weitere Antheile der Säure langsam hinzutropfen und erhält so einen gleichmässigen, reichliche Mengen Stickoxyd enthaltenden Gasstrom. Diesen befreit man von mitgerissener Salpetersäure und leitet ihn dann in einen mit grob gepulvertem Ammoniumcarbonat gefüllten Cylinder; 200 g dieses Salzes werden so in 24 bis 36 Stunden in Ammoniumnitrit verwandelt. Man nimmt das Reductionsproduct mit absolutem Alkohol auf, fällt die durch Eiswasser gekühlte Lösung mit Aether, wäscht das ausgeschiedene Salz mit Aether, trocknet es schliesslich mit Schwefelsäure und reinigt es dann durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether (J. 1894).

Chlornatrium und Salinenwesen.

Vorkommen. Das Kochsalz, Salz, Chlornatrium, NaCl, findet sich besonders in Deutschland in gewaltigen Mengen als Steinsalz (S. 450), ferner aufgelöst im Meerwasser und als Salzsoole.

Massenhafte Steinsalzlager finden sich in den Tertiärgebilden der Karpathen bei Wieliczka, Bochnia, Laczko, Stebnik u. s. w., in der südlichen Abdachung in der Marmaros (Szlatina, Rónaszék und Sugutag) und in Siebenbürgen (Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar und Vizakna); in der Kreideformation bei Cardona in der spanischen Provinz Catalonien; in den Ostalpen Bayerns, ferner in Salzburg, Steiermark und Tyrol sind die Salzlager von Berchtesgaden, Hall, Hallein, Aussee, Hallstadt, Ischl u. s. w. In der Triasformation kommen wichtige Salzlager vor im Teutoburger Walde, in Württemberg, in Sperenberg bei Berlin und Provinz Hannover. Beachtenswerth ist das gleichzeitige Vorkommen von Salz und Erdöl bei Peine (Hannover), in den Alpen, den Karpathen, im asiatischen Russland, in Syrien, Persien und am Himalaya, in Afrika und Amerika. Oft findet sich das Steinsalz auch mit Thon oder Mergel gemengt und bildet dann den Salzthon und das Haselgebirge. (Vgl. S. 450.)

Wasser, welches in die Tiefe dringt, löst Salz auf, führt es auf die Oberfläche und bildet so Salzquellen, Salzsümpfe und Salzseen, aus denen durch allmähliche Verdampfung das Salz sich wieder abscheidet; damit steht auch das Vorkommen des Kochsalzes als Efflorescenz aus dem Boden der Salzsteppen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz) in Zusammenhang. Bekanntere Salzseen sind der Eltonsee in der Nähe der Wolga, das Todte Meer und der Salzsee in Utah. Kochsalz findet sich ferner in den Polargegenden auf den Eisflächen in Körnern abgeschieden, wo es den Namen Rassol führt.

Kochsalz aus Meerwasser. Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden enthält wesentlich dieselben Bestandtheile, deren Menge durch den Untergrund des Meeres, durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der Flüsse durch Flusswasser u. s. w. bedingt wird. (Vgl. S. 357.)

Nachfolgende Tabelle gibt z. B. unter I die Analyse des Mittelmeerwassers zwischen Corsica und Frankreich (15. Mai 1870), II die des von Worthing, eine englische Meile von der Küste (16. Juli 1869), III desgleichen von 59° 34′ nördl. Br. und 7° 18′ westl. L., IV schliesslich die Durchschnittswerthe von 23 Analysen (Milligramm im Liter):

	I	II	III	IV
Organischer Kohlenstoff	1,95	1,94	6,47	2,78
Organischer Stickstoff	0,88	2,07	1,34	1,65
Ammoniak	0	0,02	0,22	0,06
Stickstoff als Nitrate und Nitrite	0,26	0,05	0,30	0,33
Gesammtstickstoff	1,14	2,14	1,82	2,04
Chlor	21875	19962	20281	19756
Gesammtrückstand	42885	39460	40740	38987
Veränderliche Härte	41,6	57,0	56,6	39,1
Gesammthärte	620,0	813,4	711,2	637,6
Temperatur	—	18,1°	12,2°	—

Das in den verschiedenen Meeren aufgelöste Salz ist, wie folgt, zusammengesetzt:

		Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee	Nordsee durchschnittl. von 7 Stellen	Mittell. Meer durchschnittl. von 3 Stellen	Atlant. Ocean durchschnittl. von 3 Stellen	Todtes Meer durchschnittl. von 5 Stellen
Feste Salzmasse, Proc.		0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Th.	Chlornatrium	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
	Chlorkalium	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
	Chlorcalcium	—	—	—	0,20	—	—	11,38
	Chlormagnesium	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
	Bromnatrium und -Magnesium	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30	0,85
	Calciumsulfat	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	—
	Calcium- und Magnesiumcarbonat	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
	Stickstoffh. und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	1,00

Man erhält das Kochsalz aus dem Meerwasser in sogen. Salzgärten durch Verdunstung; mit Hilfe von Frost oder mit Hilfe von Brennstoff.

Meersalinen[1]) gibt es in Europa am Atlantischen Ocean (Frankreich, Spanien, Portugal) nur bis zum 48° nördl. Breite, ferner wird Meersalzgewinnung am Mittelmeere betrieben und in Südrussland (J. 1893, 394). Die in den Salzgärten verbleibende Mutterlauge wird auf Chlorkalium (vgl. S. 456), Glaubersalz und Magnesiasalze verarbeitet, nach einem Verfahren, welches ursprünglich von Hermann in Schönebeck herrührt, in Frankreich von Balard eingeführt und von Usiglio und Merle verbessert wurde. (J. 1865, 296.)

Bei der Meersaline Giraud in Südfrankreich z. B. sind nach G. Lunge die Verdunstungsbehälter so angelegt, dass sie sich concentrisch um einen grossen, fast genau in der Mitte des Teiches befindlichen Behälter, die „Cuvette" gruppiren, welcher zugleich die tiefste Stelle einnimmt. Dieser Teich von etwa 1250 ha Oberfläche hatte von vorn herein eine für den Zweck einer Saline sehr günstige Beschaffenheit, nämlich einen thonigen Boden, der fast ganz wagrecht lag und nur eine schwache Neigung gegen die Mitte hin besass, so dass man ihn ohne alle Schwierigkeit durch niedrige Zwischenmauern in einzelne Behälter theilen und diese so ausdehnen konnte, dass das aus dem ersten Sammelteiche, dem „Étang de la Galère", stammende Wasser sich nach und nach von den am Rande gelegenen Behältern in den ein wenig tieferen Mittelbehälter, die Cuvette, begibt. Hierbei concentrirt sich das anfangs 3,6° B. zeigende Meerwasser und lässt dabei von 16° B. ab erhebliche Mengen von Gyps fallen, welche nach einigen Jahren immer wieder entfernt werden müssen. Man regelt die Speisung mit einer grossen Pumpe so, dass die durch Verdunstung entstehende Soole, wenn sie in der Cuvette angekommen ist, schon 25° B. zeigt. Man kann rechnen, dass 1 cbm See-

1) J. 1881, 199; 1883, 290; 1889, 399; 1891, 344.

wasser sich jetzt auf 102 *l* concentrirt hat und dass dieser Process, der im Mai anfängt, im Durchschnitte bei günstigem Wetter 150 Tage dauert. Mehr noch als durch Sonnenschein wird die Schnelligkeit der Verdampfung durch den Mistral (Wind) befördert, unter dessen Herrschaft oft täglich 1 cm Wassertiefe verdunstet, d. h. auf 1500 ha 150 000 cbm Wasser.

Aus der sogen. Cuvette fliesst die Soole von 25° B. durch einen Kanal nach den im Norden der Anlage gelegenen Aussalzbehältern oder Salzbeeten (tables salentes), muss aber in diese durch eine Pumpe gehoben werden. Diese Salzbeete sind auf einer ganz wenig geneigten Fläche angelegt, so dass jedes einzelne derselben für sich einen so gut wie wagrechten Boden hat, immerhin aber ein ganz langsames Fliessen der Soole, die natürlich zuerst in den höchst gelegenen Behälter eintritt, durch die ganze Reihe derselben hindurch bewerkstelligt werden kann. Sie sind aus fest gewalztem und gestampftem Thone 140 m lang und breit, 30 cm tief hergestellt. Die Ränder bilden schmale Wege, welche an den nöthigen Stellen durchbrochen sind, um die Behälter mit einander in Verbindung zu setzen, unter Regelung mit einfachen Holzschützen. 4 Reihen von je 8 Stück bedecken eine Oberfläche von 60 ha. Diese Anlage dient zur Concentration der Soole von 25 auf 27° B., was sich vollzieht, indem sie in einer Schicht von 10 cm Tiefe langsam durch die ganze Reihe der Behälter hindurchfliesst. Während der Nacht wird der Strom unterbrochen, weil da die Verdunstung zu unbedeutend ist. Von 25,6° B. an beginnt die Ausscheidung von Kochsalz und bis 27° B. fällt dieses noch von erster Güte aus. Im Durchschnitte kann man bei guter Jahreszeit täglich auf die Abscheidung einer Schicht Salz von 1 mm Dicke rechnen, entsprechend einer Verdunstung von 6 bis 7 mm Wasser. Solches Salz erster Güte findet sich also zu Ende der Betriebszeit in allen Behältern dieser Reihe und zwar liefert 1 ha eine 30 bis 55 mm starke Schicht im Gewichte von über 800 t, die 60 ha somit etwa 50 000 t Salz. Sämmtliche Salzbeete erfordern zu ihrer Bedienung nur 2 Arbeiter, so dass das Salz, ehe es wirklich herausgenommen wird, fast nichts kostet. Die Verdunstung auf den Salzbeeten dauert etwa 50 Tage und die Ernte des Salzes beginnt gewöhnlich Anfang August. Sie dauert 4 bis 5 Wochen. Man lässt hierzu die Mutterlaugen, welche noch in den Behältern stehen, durch Tieferstellen der Schützen schnell nach dem Orte ablaufen, aus welchem sie für weitere Verarbeitung weggepumpt werden. Die zurückbleibende Salzschicht wird von den Arbeitern in Haufen (gerbes, javelles) von 7 bis 8 t zusammengehäuft, einige Tage abtropfen gelassen und dann diese auf den Salzhaufen entleert. Diese (tas de sel, camelles) sind durch Bohlen begrenzt, haben unten eine Breite von 18 m, eine senkrechte Seitenhöhe von 1,35 m und darüber aufsteigend eine Böschung von 6,15 m Pfeilhöhe, also im Ganzen 7,5 m Höhe. Da die Entleerung der Behälter und Aufschichtung des Salzes nur 40 Pfennig für 1 t kostet, so werden die Salzhaufen nicht bedeckt, um den Regen abzuhalten, weil dies mehr kosten würde als der etwa 7 Proc. des Salzes im Jahre betragende Verlust durch Regenwasser, um so mehr hierdurch auch noch die Güte des Salzes durch Auswaschen des Chlormagnesiums erhöht wird.

Die Mutterlauge von 27° B., von welcher aus 1 cbm Meerwasser 64 *l* bleiben, concentrirt sich in einem besonderen Systeme von wiederum 60 ha Flächenraum, aber mit bedeutend kleineren Beeten als das vorige, durch Sonnenwärme bis auf 35° B. 15 ha Bodenfläche dienen zur Concentration von 27° auf 28,5° wobei Salz 2. Güte fällt; 27 ha zur Concentration von 28,5° auf 31°, wobei Salz 3. Güte fällt; 10 ha zu der von 31° auf 32,5°, wobei man Salz 4. Güte bekommt. Wie die folgenden Analysen zeigen, wird dieses Salz immer ärmer an Chlornatrium und reicher an Magnesiumsulfat; es dient in anderen Salinen als Fabrik-, Vieh- und Pökelsalz, wird aber in Giraud weggeworfen und zu Ende der Betriebszeit in den Behältern selbst wieder aufgelöst. — Nach J. Naville hatte das Salz einer in der Nähe von Giraud gelegenen Saline (Étang de Berre) folgende Zusammensetzung:

	1. Speisesalz Absatz von 25 bis 27° B.	2. Salz für die Fabriken von 27 bis 29° B.	3. Salz zum Einsalzen (Pökeln) 29 bis 32,5° B.
$CaSO_4$	1,115	0,621	0,440
$MgSO_4$	0,221	0,506	0,612
KCl	—	Spur	0,122
$MgCl_2$	0,100	0,377	1,300
Unlöslich	0,050	0,030	0,050
H_2O	1,400	4,201	5,758
NaCl	97,100	94,212	91,217
	99,986	99,947	99,499

Endlich dienen noch 7 ha zur Verdunstung von 32,5° auf 35° und hier setzen sich nun die Sels mixtes, ein Gemenge von Chlornatrium mit beinahe seinem Aequivalente an Magnesiumsulfat ab, welches in der Fabrik zur Verarbeitung kommt. Die jetzt noch bleibende Mutterlauge wird in grosse, aus Cementbeton erbaute Behälter von 2 ha Oberfläche und 4 m Tiefe gepumpt, wo sie über den Winter bleibt und dabei, wenn die Temperatur bis auf nahe +12° gefallen ist, krystallisirtes Bittersalz absetzt. Sinkt die Temperatur unter 12°, so krystallisirt schon Carnallit mit aus; man lässt daher im strengen Winter eine Schicht süssen Wassers auflaufen, welche sich mit der Mutterlauge nicht mischt und dieselbe vor weiterer Abkühlung bewahrt. Die Lauge, deren Grädigkeit durch das Auskrystallisiren des Magnesiumsulfates von 35° auf 33° zurückgeht, kommt zur weiteren Verarbeitung in die Fabrik; von 1 cbm Meerwasser sind jetzt nur noch 16 *l* Lauge übrig geblieben.

Die von Balard angegebene, von Merle (J. 1868) und Pechiney (J. 1880) verbesserte Verarbeitung der Laugen ist namentlich in Bezug auf die Sels mixtes vervollkommnet. Enthalten dieselben nicht so viel schwefelsaures Magnesium, als der Gleichung $2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$ entspricht, so wird Bittersalz, im entgegengesetzten Falle wird Kochsalz zugesetzt. Man löst das Gemisch zu einer Stärke von 30° B. auf, so weit diese Lösung nicht bei der Entwässerung des Glaubersalzes schon fertig erhalten wird, und kühlt diese Flüssigkeit mit einer Carré'schen Eismaschine auf 6° ab. Die Umsetzung der Lösung von Kochsalz und Magnesiumsulfat in eine Lösung von Chlormagnesium und in Glaubersalz, das sich in klein krystallisirtem, schlammigem Zustande ausscheidet, geht leicht in dem ersten Kasten vor sich. Das Glaubersalz wird ausgeschleudert und kommt dann zu der erwähnten Entwässerung durch Zusatz von 45 Proc. Sels mixtes und Erwärmen auf 80°, wobei wasserfreies Sulfat entsteht. Diese Reaction vollzieht sich nur oberhalb einer Temperatur von 33°, weshalb die Abkühlung bis zuletzt nicht unter diesen Punkt gehen darf. Man schleudert den noch warmen Brei aus und wäscht mit etwas Wasser nach, worauf (immer noch bei einer Temperatur von über 33°) ein Sulfat mit nur 4 Proc. Wasser und fast völlig frei von Magnesiumsalz erhalten wird. Die entstehende Lösung der Sels mixtes ist ja gerade die, welche man sonst machen müsste, um sie durch Abkühlung wieder wie oben in Glaubersalz und Chlormagnesium umzusetzen, so dass die ganze Operation der Entwässerung so gut wie gar nichts kostet. Ein Auflösungscylinder von 2 m Durchmesser und 1,3 m Höhe und eine kleine Schleuder bilden den ganzen Apparat zur Darstellung von täglich 13 t Sulfat.

Um aus den Mutterlaugen, welche während des Winters Bittersalz ausgeschieden haben, Chlorkalium als Carnallit auszuscheiden, verdampft man die Mutterlauge in einem Porion'schen Ofen mit zwei Flügelwellen bis zu dem Punkte, wo sie schon in der Hitze Salz auszuscheiden beginnt. Sie zeigt dann 34° B., heiss (bei 80°) gemessen. Vor dem Eintritte in den Ofen wird die Lauge in Schlangenröhren durch heisse Carnallitlauge vorgewärmt. Andererseits dampft man als Nebenproduct erhaltene Chlormagnesiumlösung in gewöhnlichen flachen Salzpfannen auf 40° B., heiss gemessen, ab und lässt dann beide Laugen gleichzeitig in einen kleinen eisernen Mischkessel laufen, so dass aber jedenfalls ein Ueberschuss von Chlormagnesium vorhanden ist. Das Gemisch wird unmittelbar durch eine Kreiselpumpe in einen grossen, etwa 5 m hohen Cylinder mit kegelförmig zulaufendem Boden gepumpt, in welchem sich noch in der Hitze eine erhebliche Menge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat als Sels mixtes absetzt, weil ihre Löslichkeit durch den Ueberschuss von Magnesiumchlorid selbst in der Hitze zu gering geworden ist. Dieser Salzschlamm wird durch ein Brecherwerk aus dem kegelförmigen Boden des Gefässes herausgehoben, abtropfen gelassen und mit den Sels mixtes der Salzbeete verarbeitet. Die von Salzschlamm befreite heisse Lauge enthält noch alles Kalisalz, welches aber beim Abkühlen in Form von Carnallit herauskrystallisirt, wenn man die Lauge hintereinander durch 3 grosse Blechkästen fliessen lässt, in welchen kalte Mutterlauge aus dem Winterbehälter in Schlangenröhren den entgegengesetzten Weg macht und dadurch zur Abdampfung in Porion'schen Oefen vorgewärmt wird. Das meiste Chlormagnesium bleibt in der Mutterlauge, die man zum Theile

durch Eindampfen concentrirt und von Neuem zum Ausfällen des Kalisalzes gebraucht, zum Theile aber fortlaufen lässt.

Der so entstehende Carnallit ist ein feiner Schlamm. Es genügt, ihn mit einer zu seiner Lösung ganz ungenügenden Menge Wasser zu verrühren, um ihn zu spalten, wobei das Chlormagnesium in Lösung geht und das Chlorkalium in fester Form zurückbleibt. Der rohe, 20 Proc. Kalium enthaltende Schlamm wird zuerst mit der bei der zweiten Operation entstehenden Lauge verrührt und dadurch theilweise zersetzt, so dass der Chlorkaliumgehalt des festen Rückstandes auf 40 Proc. kommt. Die dabei entstehende, natürlich an Kali ziemlich reiche Lauge dient nach dem nöthigen Eindampfen in dem Porion'schen Ofen von Neuem zum Fällen von Carnallit, so dass ihr eigener Kaligehalt nicht verloren geht. Der 40proc. Rückstand wird nun ein zweites Mal, jetzt aber mit frischem Wasser verrührt und dadurch, je nach dem Verkaufszwecke, auf 65 bis 82 Proc. Chlorkalium gebracht, während die entstehende Lauge zu der erwähnten ersten Wäsche des rohen Carnallits dient. — Verarbeitung in Giraud:

Seewasser 3,6° B.

auf 8° B. verdunstet, gibt Confervenfilz; bei 16° B. Gyps; bei 26 bis 27° B.:

- 1 a) Salz I a Qualität zum Verkauf
- 1 b) Mutterlauge allmählich auf 32,5° B. verdunstet, gibt:
  - 2 a) Salz II a bis IV a Qualität, wieder aufgelöst und ins Meer gelassen.
  - 2 b) Mutterlauge auf 35° B. verdunstet, gibt:
    - 3 a) Sels mixtes werden auf 30° B. aufgelöst, Zusammensetzung corrigirt, auf —6° abgekühlt, zusammen mit der Lösung 5 b geben:
      - 4 a) Kryst. Glaubersalz bei 80° geschmolzen, mit 45 Proc. sels mixtes (von 3 a oder 7 b) gemengt, heiss ausgeschleudert, gibt:
        - 5 a) Wasserfreies Natriumsulfat (Thenardit) zum Verkauf.
        - 5 b) Lösung von sels mixtes, wieder mit 3 a zusammen abgekühlt.
      - 4 b) Mutterlauge, unreines Chlormagnesium, geht ins Meer zurück.
    - 3 b) Mutterlauge, kühlt sich im Winter im Reservoir auf + 12° ab und gibt
      - 6 a) Bittersalz, theils verkauft, theils zur Correction von 3 a benutzt
      - 6 b) Mutterlauge von 33° B. (kalt), vorgewärmt durch 7 b, dann im Porion-Ofen auf 34° B. (heiss) verdampft, gemischt mit $MgCl_2$-Lösung von 8 b, die auf 40° B. (heiss) verdampft ist, gibt noch heiss:
        - 7 a) Sels mixtes, werden zugleich mit 3 a oder bei 4 a verwendet.
        - 7 b) Mutterlauge, wird durch die kalte Lauge 6 b in Röhren abgekühlt, liefert:
          - 8 a) Rohen Carnallit mit 20 Proc. KCl, verrührt mit Lauge 10 b, gibt:
            - 9 a) Zwischenproduct mit 40 Proc. KCl, verrührt mit frischem Wasser, gibt:
              - 10 a) Chlorkalium von 65 bis 82 Proc. zum Verkauf.
              - 10 b) Lauge, wird zum Waschen von 8 a verwendet.
            - 9 b) Lauge, enthaltend viel $MgCl_2$ und wenig KCl, wird mit 6 b im Porion-Ofen verdampft.
          - 8 b) Mutterlauge, theils auf 40° B. verdampft und mit 6 b vermischt, theils ins Meer zurück, theils auf Brom zu verarbeiten.

Istrati (J. 1893) untersuchte Seesalz von Fochis (Griechenland), Italien, Odessa und Astrachan:

	Fochis	Italien	Odessa I	Odessa II	Astrachan I	Astrachan II	Astrachan III
NaCl	94,28	94,45	96,50	96,49	97,81	96,55	97,07
$CaSO_4$	0,70	0,84	1,74	1,75	1,75	0,60	1,86
$MgSO_4$	0,22	0,33	0,04	0,03	—	0,02	—
$MgCl_2$	0,54	0,76	0,05	0,09	0,03	0,19	0,39
H_2O	4,01	3,45	1,20	1,08	0,45	2,47	1,63
Unlöslich	0,04	0,14	0,26	0,38	0,03	0,06	0,14

Auch durch Frost lässt sich aus dem Meerwasser das Kochsalz gewinnen, da eine Lösung von Kochsalz bei einer Temperatur von einigen Graden unter dem Gefrierpunkte des Wassers sich spaltet in fast reines gefrierendes Wasser und in eine flüssigbleibende, reichhaltigere Soole.

Das mit Hilfe von Brennstoff aus dem Meerwasser dargestellte Kochsalz wird in der Normandie, besonders zu Avranchin, in den sog. Laverien gewonnen. Man benutzt dort den salzhaltigen Sand an der Meeresküste, um das Seewasser mit dem darin enthaltenen Salze zu sättigen. Das so erhaltene salzreiche Seewasser wird darauf abgedampft.

Zu Lymington an der Küste von Hampshire, so wie auf der Insel Wight wird das Seewasser durch natürliche Verdampfung etwa bis zu $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens concentrirt und die erhaltene Soole in gewöhnlicher Art in Pfannen verdampft. An der Ostküste Englands gestattet es der niedrige Preis der Steinkohlen, das Meerwasser durch unmittelbares Versieden auf Kochsalz zu benutzen, ohne es vorher durch Verdunstung zu concentriren.

Aus den Salzseen scheidet sich während der heissen Jahreszeit Salz mitunter in so grossen Mengen ab, dass es wie eine Kruste den Boden bedeckt. Der Eltonsee allein liefert jährlich auf diese Weise etwa 20000 t Salz. Grosse Mengen Salz werden ferner aus dem Salt-Lake in Utah gewonnen. —

Die Gewinnung des Steinsalzes geschieht bergmännisch. Die Zusammensetzung des Steinsalzes zeigt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlornatrium . . .	90,23	99,85	99,93	91,78	98,14	99,63
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	0,09
Chlorcalcium	—	Spur	—	0,25	—	0,28
Chlormagnesium . .	0,45	0,15	0,07	0,09	—	—
Calciumsulfat . . .	0,72	—	—	1,19	1,86	—
Kaliumsulfat	1,35	—	—	1,35	—	—
Magnesiumsulfat . .	0,61	—	—	1,21	—	—
Unlösliches	5,88	—	—	2,49	—	—

I. Steinsalz von Velicka in Galizien, II. weisses und III. gelbes Steinsalz von Berchtesgaden, IV. von Hall in Tyrol, V. Knistersalz von Hallstadt, VI. Steinsalz von Schwäbischhall.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus den Soolen[1]). Die natürlichen Soolquellen enthalten selten so viel Kochsalz, dass sie siedewürdig erscheinen, so dass man ihren Salzgehalt erhöhen muss, was geschehen kann durch Auflösen von Salz (Steinsalz) oder durch Verminderung des Wassergehaltes ohne Anwendung von Brennstoff. Die Anreicherung einer Soole durch Verminderung des Wassergehaltes, das sog. Gradiren der Soole kann geschehen durch Frostkälte (Eisgradirung) oder durch Verdunsten (eigentliche Gradirung).

Die Gradirhäuser oder Leckwerke haben Dornwände, aus Balkengerüsten *C* (Fig. 394) bestehend, deren Zwischenräume mit Dornen *B* (meist *Prunus spinosa*) ausgelegt sind. Jede Gradirwand, deren Länge sich nach der Grösse der Saline richtet, steht mit ihrem Fusse über einem aus Bohlen construirten wasserdichten Behälter *A* (dem Sumpfe), welcher die an den Dornen herabrinnende gradirte Soole aufzunehmen bestimmt ist. Der obere Theil der Gradirhäuser ist zuweilen mit einem Dache versehen, häufig auch nicht. Auf dem Gradirhause läuft der ganzen Länge nach der Tropfkasten oder Soolkasten, welcher mit Tropfhähnen *e* versehen, aus welchen die Soole auf die Dornen läuft. Die sogenannte Geschwindstellung ist eine Umstellungsvorrichtung, welche den Zweck hat, die Soole bei geänderter Richtung des Windes auf die entgegengesetzte Seite der Dornwände zu leiten. Man lässt die Soole wiederholt von den Gradirwerken herabfallen. Die Soole kann durch das Gradiren bis zu 26 Proc. Salzgehalt angereichert werden, obgleich eine solche Löthigkeit auf wenigen Salinen erreicht wird.

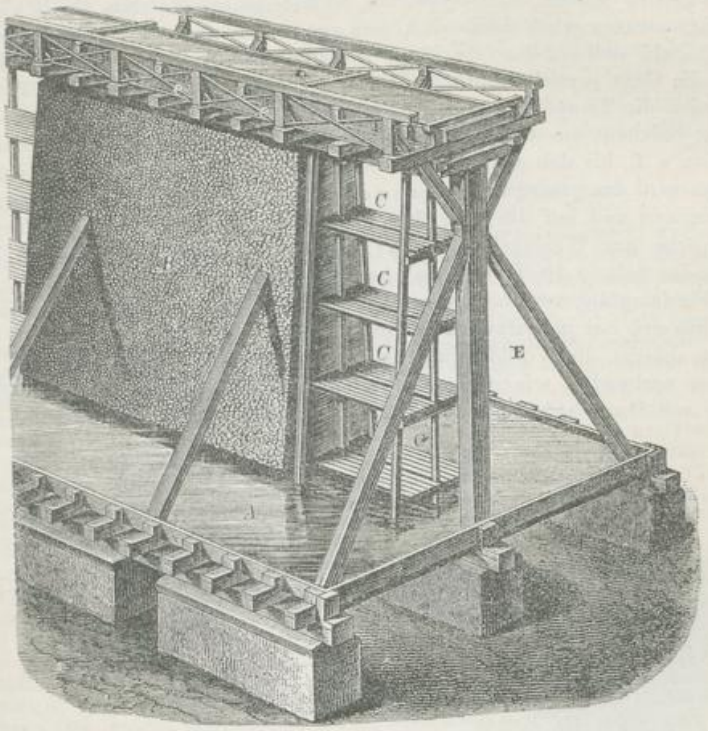
Die Tröpfelgradirung ist auch ein Reinigungsprocess, indem ein Theil der Verunreinigungen auf den Dornen der Wände als Dornstein zurückbleibt. Dieser Stein besteht meist aus Gyps und auf dem ersten Soolfalle aus Calciumcarbonat, wenn die Soole viel Calciumbicarbonat aufgelöst enthielt. Wenn nach einigen Jahren der Dornstein zu stark wird, müssen die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden. In den Sümpfen, welche die gradirte Soole aufnehmen, setzt sich ein dicker Schlamm ab, Zunder oder Sinter genannt. Er besteht aus Gyps, Calciumcarbonat und Eisenoxydhydrat. Die Gradirung wird in neuerer Zeit, seitdem die Bohrlöcher meist siedewürdige Soole liefern, fast nur noch in Badeorten angewendet, wo die Gradirwerke zur „Decoration“ dienen.

---

1) Aelter als die Gewinnung der gesättigten Salzsoole mit Hilfe von tiefen Bohrlöchern ist die Darstellung der gesättigten Soolen auf der Salzlagerstätte in den sogenannten Sinkwerken, Wöhren oder Sulzenstücken. Das ältere Verfahren zum Auslaugen des steinsalzhaltenden Salzthones bestand darin, in den Salzthon eine Grube oder eine Cisterne auszugraben und diese mit Wasser auszufüllen. Nachdem das Wasser alles Salz aufgelöst hatte, wurde es ausgeschöpft und in Kesseln eingekocht. Das ausgelaugte Gebirge heisst Heidengebirge.

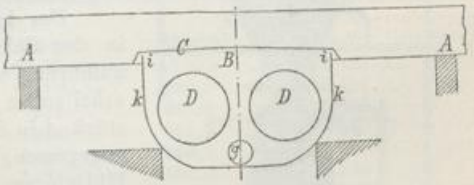
Versieden der Soole. Man wendet meist Siedepfannen aus zusammengenieteten Eisenblechplatten an, von etwa 10 m Länge und 0,6 m Tiefe. Die Pfannen sind mit einem Dampfmantel (Brodemfang) versehen, welcher oberhalb des Daches aus-

Fig. 394.



mündet und die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Soole, welche man in die Siedepfanne bringt, enthält 20 bis 26 Proc. Salz; die Pfannen werden damit bis zur Höhe von 0,3 m angefüllt. Neuerdings werden die Pfannen vielfach mit Gasfeuerung versehen. (Vgl. J. 1896, 378.)

Fig. 395.



Nach H. Flaschendräger wird in die Salzsiedepfannen *A* (Fig. 395) ein Heizkessel *B* mit Seitenbord *k* und einem oder mehreren Siede- oder Flammrohren *D* eingebaut und über demselben eine Deckplatte *C* mit schräg abwärts gebogenen Seitenrändern angebracht, welche verhindert, dass die beim Verdunsten der Salzlösung an der Oberfläche sich bildenden und in der Pfanne sich ablagernden Salzkörner in den Heizkessel gelangen. Durch eine derartige Anordnung soll eine bessere Verdampfung und Ausnutzung des Brennstoffes ermöglicht werden. Der Heizkessel ist vorn und hinten wegen der directen Feuerung und

der Züge etwas kürzer als die Pfanne. Bei *i* bleibt am Heizkessel *B* zu jeder Längsseite eine Oeffnung, aus welcher die im Heizkessel unter geringem Druck hervorkochende Soole ohne Wallung in die Pfanne übertritt, um frei zu verdampfen, wodurch sich grössere Salzkörner erzielen lassen; durch den Ablassstutzen *g* wird der Heizkessel entleert und gereinigt. (Vgl. J. 1887, 519; 1888, 414.)

Beim Sieden sondert sich Gyps und schwefelsaures Natrium theils als Schaum, welcher abgenommen wird, theils als Absatz aus, welchen man mit einer Krücke herausschafft. Sobald sich auf der Oberfläche der siedenden Soole eine Salzhaut bildet, hat die Soole die Gare erreicht und man schreitet zum Soggen des Salzes. Während des Soggens wird die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 50° erhalten. Dabei fällt die entstandene Salzhaut aus der Soole in kleinen Krystallen zu Boden, es bildet sich eine neue Haut u. s. f., bis sich endlich keine oder nur eine sehr schwache Salzhaut erzeugt. Von nun an wird das gesoggte Salz ausgewirkt, d. h. mit Schaufeln (Soggestielen) herausgenommen und auf die über den Pfannen angebrachten schrägen Tropfbretter oder in Körbe aus Weidegeflecht (Salzkörbe) gebracht. Nach dem Abtropfen bringt man das Salz in die Trockenkammer (Darrstube).

Das Verdampfungsverfahren von Piccard[1]), welches anfangs grosse Hoffnungen erweckte, hat sich nur im Salzwerk zu Bex bewährt.

Besser scheint die Verdampfung im Vacuum zu sein. Nach S. Pick sind drei Apparate so verbunden, wie es in Zuckerfabriken üblich ist. Wie Fig. 396 zeigt, enthält die mit Dampfzuleitung versehene Heizvorrichtung *B* stehende Röhren. Das

Fig. 396.

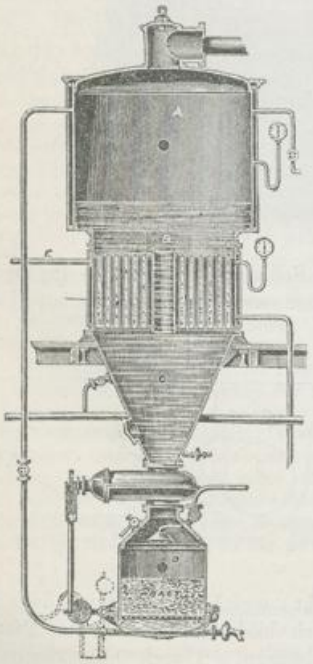
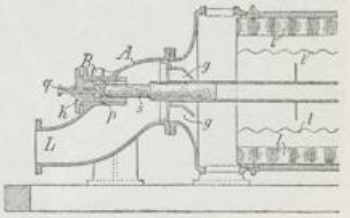


Fig. 397.



im Kegel *C* gesammelte Salz fällt nach Oeffnung des Schiebers in den Behälter *D*, um nach Abtrennung der Lauge entfernt zu werden (vgl. J. 1890, 469; 1891, 349).

Der drehbare Trockenapparat für Salz in der Saline Schönebeck ist mit mittlerer Luftzuführung versehen. Bei den nur mit heisser Luft arbeitenden Apparaten (Fig. 397) ist an dem Kopfstück *A* in der Verlängerung der Achse ein Ansatz *B* angegossen, in welchem sich die genau abdichtende Hülse *h* zur Aufnahme des Spurnapfes *p*, in welchem sich der Stahlzapfen *s* der Achse dreht, befindet. Durch Drehung der Stellschraube *q* ist eine geringe Verschiebung der Achse ermöglicht, wodurch ein gutes Abdichten des Apparates in den beiden Ver-

1) J. 1881, 202 u. 206; 1882, 289 u. 297; 1883, 300; 1887, 515; 1889, 399.

schlusskapseln erreicht wird. Bei den mit Dampfheizung arbeitenden Apparaten ist die gleiche Einrichtung nur mit der Veränderung getroffen, welche die Abführung des Condensationswassers durch die verlängerte Mittelachse nothwendig macht. Um bei der schrägen Lage des Apparates ein Verstopfen des Luftleitungsrohres *L* durch hineinfallendes Trockengut zu verhüten, ist bei *g* ein Einsatz mit verstellbaren Blechstreifen angebracht, deren Schrägstellung je nach der Neigung des Apparates zur Horizontalen in der Weise gewählt wird, dass das niederfallende Trockengut in den Apparat zurückfällt, während der zugeleitete heisse Wind ungehindert eintreten kann. — Die im Innern des Apparates angebrachten Wellblechstreifen *l* lassen das Trockengut in möglichst fein vertheiltem Zustande von sich abgleiten und durch den Luftstrom fallen und unterscheiden sich gerade hierdurch wesentlich von älteren Einrichtungen (J. 1891).

Eigenschaften. Kochsalz krystallisirt in farblosen Würfeln oder in einer Form, die sich auf die Würfelform zurückführen lässt. Nach der Grösse der Würfel unterscheidet man grob-, mittel- und feinkörniges Salz. Soll Salz von grobem Korne dargestellt werden, so muss das Niedersinken der auf der Oberfläche der Soole sich ausscheidenden Krystalle durch Ruhigstehenlassen der Flüssigkeit verzögert werden. Das sogenannte Sonntagssalz, welches während des Sonntags und der Feiertage, an denen nicht gesoggt wird, in den Pfannen sich abscheidet, ist ein derartiges grobkörniges Salz. — Vollkommen reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch; in dem gewöhnlichen Siedesalz sind es nur die Beimengungen von Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche das Salz hygroskopisch machen. Beim Erhitzen des Kochsalzes bis zur Glühhitze verknistert oder decrepitirt es, indem die zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossene Mutterlauge Wasserdämpfe entwickelt und die Krystalle zersprengt. 100 Th. Wasser lösen bei 12° 35,91 Th. Kochsalz. 1 *l* bei 15° gesättigter Kochsalzlösung von 1,207 spec. Gewicht enthält 318,4 g Chlornatrium. Um das Verhältniss des Kochsalzes zum Wasser in einer Soole auszudrücken, braucht man den Ausdruck Löthigkeit oder Procentigkeit. Eine 15löthige Soole besteht in 100 Gewichtstheilen aus 15 Gewichtstheilen Kochsalz und 85 Th. Wasser. Die Grädigkeit der Soole bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, welche 1 Gewichtstheil Kochsalz enthält; so ist eine 15,6grädige Soole eine solche, in welcher 1 Gewichtstheil Kochsalz von 15,6 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gehalten wird.

Denaturirung des Salzes. In Folge der seit dem 1. Januar 1868 im Deutschen Reiche geltenden Salzsteuer wird das nicht als Speisesalz dienende Salz durch die Verwaltung absichtlich verunreinigt (denaturirt), damit es zu dem innerlichen Gebrauche untauglich werde und nur zu technischen Zwecken (Fabriksalz) oder als Viehsalz (Lecksalz) oder endlich als Düngemittel (Düngesalz) Anwendung finde.

Anwendung. Ausser als Nahrungsmittel (ein Mensch von 75 k Gewicht enthält etwa 0,5 k Kochsalz und braucht jährlich 7 bis 8 k [J. 1899, 395]) dient das Kochsalz zur Bereitung der Soda, des Chlors, des Salmiaks, in der Weissgerberei (zur Bereitung der Alaunbeize), in der Loh- oder Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute), zur chlorirenden Röstung der Silbererze (in der Amalgamation und in dem Verfahren der Silbergewinnung von Augustin), zum Aussalzen der Seife, zum Glasiren von Thongeschirren, zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen, zum Einsalzen der Fische, des Fleisches, der Butter u. s. w.

An Steinsalz und Kochsalz (aus wässeriger Lösung) wurden in Deutschland gewonnen:

Durchschnittlich jährlich bez. im Jahre	Steinsalz Menge 1000 t	Steinsalz Werth 1000 Mark	Kochsalz Menge 1000 t	Kochsalz Werth 1000 Mark
1850	12,3	418	230,9	16 415
1861/65	79,3	954	285,4	10 577
1866/70	122,2	995	291,7	8 640
1871/75	153,8	1295	376,9	10 338
1876/80	210,9	1424	421,0	11 252
1881	311,9	1961	457,0	12 303
1882	322,4	2108	459,5	12 423
1883	336,4	2090	468,8	12 617
1884	344,8	1940	464,9	12 312
1885	377,5	1955	461,3	11 751
1886	444,4	2151	479,5	11 788
1887	405,4	1862	484,1	11 434
1888	414,6	1816	496,4	10 663

Salzgewinnung seit 1. April 1889 (in t):

	Es wurden ferner gewonnen im Jahre (1. April bis 31. März)			
	1889	1893	1896	1898
1. Steinsalz aller Art.				
Preussen	225 960	209 084	214 566	216 037
Bayern	777	708	898	956
Württemberg	154 717	176 939	207 397	219 850
Mecklenburg	—	—	—	—
Thüringen	18 938	16 404	19 956	19 315
Braunschweig	—	5 794	7 940	10 177
Anhalt	99 698	95 328	93 640	108 379
Deutsches Zollgebiet	500 090	504 257	544 397	574 714
2. Siedesalz.				
Preussen	262 216	259 717	277 523	284 375
Bayern	41 097	42 870	41 021	40 599
Württemberg	45 232	40 916	46 116	51 282
Baden	28 703	28 369	28 793	32 706
Hessen	16 901	16 316	16 028	16 941
Mecklenburg	1 327	1 310	1 203	1 159
Thüringen	37 153	35 943	36 080	36 151
Braunschweig	5 206	4 733	6 924	7 180
Anhalt	—	16 577	16 952	22 510
Elsass-Lothringen	48 446	55 517	65 302	70 375
Deutsches Zollgebiet	486 281	502 268	535 942	563 278
Verbrauch an Speisesalz	364 667	390 467	414 918	422 538

Abgabenfreie Verwendung von Salz seit 1. April 1889 (t):

Salzverwendung	1889	1893	1896	1898
Zur Viehfütterung	100 727	114 156	113 851	113 076
Zur Düngung	3 131	3 488	3 195	3 399
In Soda- und Glaubersalzfabriken	166 450	205 845	233 736	234 773
In chemischen und Farbefabriken	29 796	43 891	63 961	94 903
Zur Seifen- und Kerzenfabrikation	7 780	8 818	9 794	9 405
In der Lederindustrie	16 705	21 904	23 991	33 451
In der Metallwaarenindustrie	15 119	21 281	26 974	32 376
In der Glas- und Thonwaarenindustrie	1 882	2 113	2 411	2 146
Sonstige Verwendung in der Technik u. s. w.	5 626	7 108	16 061	14 677
Zusammen	347 216	428 604	493 974	538 206

Zur Denaturirung des abgabenfrei verabfolgten Salzes wurden folgende Mittel benutzt:

Salzhändler (auf Vorrath): $^1/_2$ Proc. Thran; — $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd; — $^1/_4$ Proc. Kienruss oder Wermuthpulver; — $^3/_4$ Proc. Mennige; — $^1/_4$ Proc. Petroleum; — 2 Proc. Steinkohlenmehl; — $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver; — 1 Proc. Seifenpulver.

Soda- und Glaubersalzfabriken: $^1/_4$ Proc. Petroleum; — 1 bis 8,2 Proc. Schwefelsäure; — 5 Proc. Glaubersalz; — Ammoniaklauge; — 4 bis 5 Proc. calcinirte Soda; — 8 Proc. Aetzammoniak; — 2,56 Proc. saures Sulfat; — 3 Proc. Bisulfat; — Bicarbonat; — 5 Proc. Farbstoffmutterlauge; — $^1/_2$ bis 2 Proc. Farbstofflösung; — Paraffinöl; — 3 Proc. Aetznatron.

Chemische Fabriken: 2 bis 5 Proc. Farbstoffe; — 2 und 6 Proc. Schwefelsäure; — Petroleum; — Steinkohlenmehl; — Kienöl; — 10,3 Proc. Antimondoppelsalz; — Mennige; —

Eisenvitriol; — Braunstein; — Paraffinöl; — 5 Proc. Kupferchlorid; — 1 Proc. Seifenpulver; — 1 Proc. Russ; — 1 Proc. rauchende Salpetersäure; — 5 Proc. Anilinlauge; — 2 Proc. Salzsäure; — 1 Proc. Chlorkalk; — 1/4 Proc. Quecksilbersublimat; — 5 Proc. Eisenoxyd; — schwefelsaure Indigolösung; — Salmiak; — calcinirte Ammoniaksoda; — 2 Proc. Lithoponweiss; — 2,5 Proc. Bisulfat; — Kienruss; — 10 Proc. von der Indigocarminfabrikation; — 5 Proc. Schwefelkiesabbrände; — 10 Proc. calcinirte Soda; — schwefelsaures Ammoniak; — Kohlenstaub; — 0,2 Proc. übermangansaures Kali; — 10 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd; — gemahlene Bleiglätte; — 1/4 Proc. Ultramarin; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — 5 Proc. Glaubersalz; — 4 Proc. Zinkvitriol; — 4 Proc. Anilinsalz; — 5 Proc. Indigocarmin-Mutterlauge; — 1 Proc. Smalte.

Seifenfabrikation, Oelraffinerien: 1/4 Proc. Petroleum; — 1/4 Proc. Kienöl; — 1 Proc. Seifenpulver; — 5 Proc. Palmöl; — 2 bis 5 Proc. calcinirte Soda; — Paraffinöl; — Terpentinöl; — Mennige; — Smalte; — 1 Proc. Braunstein; — 1/2 Proc. Braunkohlenöl.

Glashütten und Glasfabriken: Mennige; — Erdöl; — Braunstein.

Gerbereien, Lederfabriken, Häutehändler und Pelzwerkfabrikanten: 1/4 Proc. Petroleum; — 3/4 Proc. Mennige; — 6 bis 30 Proc. Alaun; — Paraffinöl; — Kienöl; — Braunstein; — Seifenpulver; — 6 bis 30 Proc: Alaun; — Paraffinöl; — Kienöl; — Braunstein; — Seifenpulver; — 1/2 Proc. Mineralöl; — Holzkohlenmehl; — 1/4 Proc. Eisenoxyd und Wermuthpulver; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — 4 bis 7 *l* Darmpökel; — 3 Proc. Darmlauge; — 3 Proc. Labsalzlauge; — Thran; — 5 Proc. Glaubersalz; — 1/2 Proc. Braunkohlenöl; — 4 Proc. Eisenvitriol; — 5 Proc. calcinirte Soda.

Zu Zwecken der Metallbearbeitung: 1/4 Proc. Petroleum; — Holzkohlenmehl; — 5 Proc. schwefelsaures Bleioxyd; — 3 bis 5 Proc. Schwefelkiesabbrände; — Braunstein; — Eisenvitriol; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — 4 Proc. Kupfervitriol; — 1/2 Proc. Kienruss; — 2 Proc. rauchende Salzsäure; — 1/4 Proc. Eisenoxyd; — 1/2 Proc. Thran; — 2 bis 5 Proc. Klauenpulver; — 1/4 Proc. Paraffinöl; — Gyps.

Steingut-, Ofenfabriken und Töpfereien: 3/4 Proc. Mennige; — Steinkohlenstaub; — 1/4 Proc. Petroleum; — Braunstein; — Holzkohlenmehl; — Braunkohlenmehl; — 1/2 Proc. Thran; — 1/4 Proc. Eisenoxyd; — 1 Proc. Seifenpulver; — 1/4 Proc. Kienruss; — 1 Proc. Russ; — 1/4 Proc. Kienöl.

Papierfabriken: Petroleum.

Schiffbauereien: 1/4 Proc. Petroleum; — 1/2 Proc. Kienruss; — Braunkohlenkreosotöl.

In der Textilindustrie: Petroleum; — Seifenpulver; — Paraffinöl; — Eisenvitriol; — Mennige; — Kienöl; — 1/4 Proc. Eisenoxyd; — 1/2 Proc. Thran; — 1/10 Proc. Methylviolett; — 2 Proc. Schwefelsäure; — Braunstein; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — Salzsäure; — 1 Proc. doppelchromsaures Kali (J. 1899, 398).

Kalisalze.

Weitaus die meisten Kalisalze liefern die sog. Abraumsalze.

Die Bildung der Salzablagerungen erklärt sich durch sog. Salzbuchten. Das Kaspische Meer hat z. B. in seinem nördlichen Theil eine Bucht, den Kara Boghaz, welche mit ihrer Fläche von etwa 16 000 qkm in die Turkmenensteppe einschneidend, nur durch einen engen und flachen Kanal, welcher stellenweise nicht mehr als 200 m breit und 1 m tief ist, mit dem Hauptbecken des Meeres in Verbindung steht. Durch diesen Kanal strömt nun seit Jahrtausenden das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 km in der Stunde. Durch die trockenen Steppenstürme werden die einströmenden Wasser mit solcher Schnelligkeit verdunstet, dass sich das darin enthaltene Salz in fester Form absetzt. Die natürliche Folge dieses Processes ist nun, dass die Hauptwassermasse des Kaspischen Meeres, welcher an ihrer südlichen und südöstlichen Seite stets neue Mengen süssen Wassers durch die Ströme zugeführt werden, in ihrem Salzgehalt zurückgeht und immer mehr entsalzt wird, während in den Kara Boghaz das ausgeschiedene Salz, dessen Menge Baer auf täglich 350 000 t schätzt, ein regelmässiges Salzlager bildet. Würde der flache Kanal, welcher die Verbindung mit dem Kaspischen Meere bildet, geschlossen und die über den Salzablagerungen der Kara Boghaz stehende Mutterlaugenmasse, welche schon jetzt von den Steppenbewohnern als Bittre Brunnen — Adji Koussar — bezeichnet werden, ebenfalls zum Eintrocknen und Krystallisiren gebracht, so entstände dort eine mit unseren norddeutschen Salz- und Kalisalzlagern übereinstimmende Bildung. Alle normal gebildeten Salzlager müssen aus Steinsalz und darüber gelagerten Abraumsalzen (Kali-Magnesia-Verbindungen u. dgl.) bestehen; wo diese oberen Salze fehlen, wurde die Bildung des Lagers entweder vorzeitig unterbrochen, oder durch spätere Hebungen oder Ueberfluthungen wurden die leichter löslichen Mutterlaugensalze wieder fortgespült.

Die zur Bildung des Stassfurter Salzlagers[1]) erforderliche Zeit wird auf 15 000 Jahre berechnet. Durch die Verdunstung von Meerwasser während der wärmeren Jahreszeit schied sich hier eine 7 bis 8 cm dicke Schicht Chlornatrium ab, in der kälteren Jahreszeit dagegen aus dem frisch zufliessenden Salzwasser eine mehrere mm starke Schicht Anhydrit, $CaSO_4$, gleichsam als Jahresring. Als der weitere Zufluss von Meerwasser aufhörte, begannen auch die Kali- und Magnesiumsalze aus der angesammelten Mutterlauge auszukrystallisiren. An Stelle der Anhydritschnüre treten im Steinsalze zunächst solche von Polyhalit auf, wonach die etwa 60 m mächtige Steinsalzschicht die Polyhalitregion genannt wird. In der nun folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch vorherrschende Steinsalz mit Kieserit und Carnallit verunreinigt; letzteres Salz tritt immer mehr hervor, bis das Salzgemenge schliesslich in ein bauwürdiges Carnallitlager übergeht. Der Carnallit bildet in einer Mächtigkeit von etwa 25 m das Hängende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Schicht aus durchschnittlich 55 Proc. Carnallit, 26 Proc. Steinsalz, 17 Proc. Kieserit und 2 Proc. Anhydrit mit Thon besteht. Ausserdem enthält der Carnallit Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Dann folgt eine etwa 8 m mächtige Salzthonschicht, welche wesentlich aus Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat und Thon besteht. Darüber liegt eine 40 bis 90 m mächtige Anhydritschicht und schliesslich Buntsandstein. Nur an wenigen Stellen ist zwischen letzteren beiden eine 40 bis 120 m mächtige Schicht von jüngerem Steinsalz mit nur wenigen Polyhalitjahresringen eingelagert. Durch die von Südost nach Nordwest gehende Erhebung wurde das Becken dann in zwei Theile getheilt, worauf durch eindringendes Wasser die Salze theils gelöst, theils zersetzt wurden. Der Kainit bildete sich aus Carnallit und Kieserit unter Einwirkung einer chlornatriumhaltigen Gypslösung, indem die Schwefelsäure durch die im Kainit ausgeprägte starke Krystallisations- und Bildungskraft zur Ausscheidung gebracht wurde, während sich das aus dem Carnallit herrührende und zur Kainitbildung nicht erforderliche Magnesiumchlorid mit dem durch Wechselzersetzung gebildeten Calciumchlorid zu Tachhydrit vereinigte.

Nach Precht (J. 1899) kann man die durch Einwirkung von Wasser herbeigeführten Zersetzungen der ursprünglichen Kalisalzablagerung in folgende drei Perioden eintheilen: 1. Periode der Carnallitzersetzung. Diese begann bereits unmittelbar nach der Ablagerung der Salze, sobald ein Theil des Salzlagers durch Erhebungen blossgelegt und den atmosphärischen Niederschlägen ausgesetzt war. In dieser Periode ist vorzugsweise aus dem Carnallitlager ein Gemisch von Sylvin und Kieserit, das Hartsalz, gebildet worden. — 2. Die zweite Periode umfasst den Zeitraum von der Ablagerung des Salzthones und Anhydrits bis zum Beginn der Bildung des Buntsandsteins. In diesen Perioden fanden umfangreiche secundäre Bildungen von Sylvin und Carnallit statt, die in dem jüngeren Steinsalzlager eingebettet liegen. Die Bildung dieser Kalisalze ist in derselben oder in ähnlicher Weise zu erklären wie die Bildung des jüngeren Steinsalzes. — 3. Die dritte Periode umfasst die späteren secundären Bildungen, die theilweise während, jedoch vorzugsweise nach der Ablagerung des Buntsandsteines stattfanden. Das Haupterzeugniss dieser Periode ist Kainit, und daher kann dieser Zeitabschnitt als die Kainitbildungsperiode bezeichnet werden. — Die Salze secundärer Salzbildungen werden sowohl auf ursprünglicher als auch auf veränderter Lagerstätte gefunden. In letzterem Falle sind sie vollständig gelöst und wieder auskrystallisirt worden, während im ersteren Falle durch die Einwirkung von Wasser nur die leicht löslichen Salze gelöst wurden und die schwer löslichen entweder in unveränderter Zusammensetzung oder in Folge von Wechselzersetzungen in veränderter Zusammensetzung auf

1) In Stassfurt wurde 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 m die oberste Schicht des Salzgebirges erreichte. Obgleich die Soole statt des gehofften Chlornatriums viel Chlormagnesium und Kali enthielt, so wurden doch von der preussischen Regierung in Stassfurt 1852 2 Schächte angehauen und in 5 Jahren auf 330 m bis in das Steinsalz niedergebracht, nachdem von 256 bis 280 m die Kali- und Magnesiasalze durchörtert waren. Auch die anhaltische Regierung sah sich durch die auf preussischer Seite erzielten Aufschlüsse bewogen, auf ihrem Gebiete in der Nähe von Stassfurt ebenfalls einen Tiefbau auf Steinsalz ins Leben zu rufen. Nach Aufhebung des Salzmonopols im J. 1868 wurden gegründet das Salzbergwerk Neu-Stassfurt bei Stassfurt, die consolidirten Alkaliwerke bei Westeregeln (Douglashall) und Salzbergwerk Ludwig II. bei Stassfurt (Riebeck-Schacht). Mitte der siebziger Jahre traten die beiden ersteren Werke in Förderung, während das Salzbergwerk Ludwig II. später in Betrieb kam. Es folgten: Kalibergwerk Aschersleben (Schmidtmannshall), Kalibergwerk Vienenburg (Gewerkschaft Hercynia), das in Roschwitz bei Bernburg (Solvayshall) u. a. — Vgl. F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, 2. Aufl. Halle 1875; H. Precht: Die Salzindustrie von Stassfurt und Umgegend (Stassfurt 1889); C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; E. Pfeiffer, Handbuch der Kali-Industrie, Braunschweig 1887.

ursprünglicher Lagerstätte zurückblieben. Die Salze der ersten und dritten Bildungsperiode finden sich vorzugsweise auf ursprünglicher Lagerstätte, während die secundären Salze der zweiten Bildungsperiode ausschliesslich auf veränderter Lagerstätte zu suchen sind.

Als ursprüngliche Bildungen sind anzusehen: Steinsalz ($NaCl$), Anhydrit ($CaSO_4$), Polyhalit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 2 CaSO_4 . 2 H_2O$), Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$), Carnallit ($KMgCl_3 . 6H_2O$), Boracit ($2Mg_3B_8O_{15} . MgCl_2$) und Douglasit ($K_2FeCl_4 . 2 H_2O$). Carnallit zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet sich nur aus einer chlorkaliumhaltigen Chlormagnesiumlösung, welche mindestens 26 Proc. Chlormagnesium enthält. Kieserit ist amorph und durchscheinend, wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser trübe und geht in Bittersalz über. Von späteren Bildungen kommen vor Sylvin (KCl), Tachhydrit ($CaCl_2 . 2 MgCl_2 . 12 H_2O$), Bischofit ($MgCl_2 . 6H_2O$), Krugit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 4 CaSO_4 . 2 H_2O$), Reichhardtit ($MgSO_4 . 7 H_2O$), Glauberit ($CaSO_4 . Na_2SO_4$), Astrakanit ($Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4 H_2O$) und besonders Kainit. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und der Formel $K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; als bergmännisch gewonnenes Product, welches im gemahlenen Zustande als werthvolles Düngesalz Absatz findet, ist derselbe stets mit Chlornatrium verwachsen, so dass er aus etwa 24 Proc. Kaliumsulfat, 16,5 Proc. Magnesiumsulfat, 13 Proc. Chlormagnesium, 14 Proc. Wasser, 31 Proc. Chlornatrium und 1,5 Proc. Gyps und Thon besteht.

Der Kalisalzbergbau Deutschlands begann 1861 mit der Förderung von 2293 t Carnallit. Wie nachfolgende Zusammenstellung des Verkaufssyndicats ergibt, stieg die jährliche Förderung bis 1865 auf durchschnittlich 56 680 t u. s. f.

	Carnallit	Kainit einschliessl. Hartsalz und Schönit	Sylvinit	Steinsalz	Kieserit	Boracit
1861 bis 1865	56 680	—	—	44 260	50	2
1866 „ 1870	184 921	9 171	—	58 889	654	17
1871 „ 1875	431 852	18 925	—	63 722	19	18
1876 „ 1880	641 975	55 423	—	96 904	494	76
1881 „ 1885	827 779	205 020	—	207 249	8 578	149
1886 „ 1890	805 057	325 002	12 493	237 719	11 032	154
1891 „ 1895	796 911	637 419	50 812	292 795	4 656	169
1896	856 223	833 025	90 389	277 883	2 841	194
1897	851 272	1 012 185	84 104	288 035	2 619	184
1898	990 998	1 120 616	94 270	291 591	2 444	252
1899	1 317 947	1 063 195	100 653	310 377	2 066	155

Im Ganzen sind also bis Ende 1899 etwa 34 Millionen t Kalisalze gefördert. Kainit und Sylvinit werden grösstentheils direct der Landwirthschaft zugeführt, Carnallit aber zu Chlorkalium u. dgl. verarbeitet (vgl. J. 1899, 391):

	Carnallit (und Kieserit)			Kainit und Sylvinit (einschl. Hartsalz und Schönit)		
	Landwirthschaftliche Verwendung		Verarbeitung auf concentrirte Salze	Landwirthschaftliche Verwendung		Verarbeitung auf concentrirte Salze
	Deutschland	Ausland		Deutschland	Ausland	
1881 bis 1885	14 445		821 912	39 687	124 225	41 107
1886 „ 1890	31 694		784 399	116 788	115 321	105 386
1891 „ 1895	51 029	2648	747 031	387 737	176 150	124 345
1896	56 541	3963	798 559	557 526	245 059	120 828
1897	58 544	5157	790 190	668 340	295 765	132 185
1898	60 793	7188	925 461	722 115	334 110	158 660
1899	58 677	4611	1 256 729	717 637	314 869	131 342

Die Herstellung von Chlorkalium[1]) beruht wesentlich auf der Krystallisation dieses Salzes aus einer heiss gesättigten Carnallitlösung während des Erkaltens, wobei Chlormagnesium in Lösung bleibt.

Nachdem das in Stücken von verschiedener Grösse angelieferte Rohsalz mittels Steinbrecher oder Mühlen zerkleinert ist, gelangt dasselbe durch Hebewerke (Elevatoren) in hochstehende Lösekessel von etwa 12 cbm Inhalt, in denen sich eine siedendheisse, vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung befindet. Bei gleichzeitiger Einströmung von gespanntem Wasserdampfe wird Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst, während Steinsalz und Kieserit ungelöst bleiben. Die erhaltene heisse Lösung von 1,32 spec. Gew. lässt man in besonderen Gefässen von den schwebenden Bestandtheilen (Kieserit und Thonschlamm) klären und alsdann in eiserne Krystallisirkasten fliessen, in denen bei der in 2 bis 3 Tagen erfolgten Abkühlung ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt. In einigen Fabriken wird die heisse Rohsalzlösung mit Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung des Chlornatriums vermindert und eine Krystallisation von fast reinem Chlorkalium erzielt wird. Um das in der Mutterlauge noch vorhandene Chlorkalium zu gewinnen, wird dieselbe auf eine solche Concentration eingedampft, dass das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit fast vollständig auskrystallisirt und nur 1 Proc. in Lösung bleibt. Der künstliche Carnallit wird in heissem Wasser gelöst und beim Erkalten eine zweite Krystallisation von Chlorkalium gewonnen. Das von beiden Krystallisationen erhaltene Chlorkalium wird durch Waschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormagnesium und zum Theil von Chlornatrium gereinigt, in Calciniröfen oder auf durch Dampf erwärmten Darren getrocknet (neuerdings besonders Thelen's Apparat S. 473) und dadurch zum Versandt fertig gestellt. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation und die aus Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium bestehende Waschlauge werden zum Lösen des Rohsalzes verwendet.

Während früher das Eindampfen der Mutterlaugen meistens in offenen Pfannen mit 2 oder 3 Flammrohren vorgenommen wurde, ist man jetzt allgemein zu der ökonomischer sich gestaltenden Vacuumverdampfung übergegangen; Construction und Schaltung der Vacuumkörper entsprechen ganz den in der Zuckerindustrie üblichen Apparaten (vgl. Abth. Zucker).

Von dem im Rohsalze vorhandenen Chlorkalium werden etwa 75 bis 85 Proc. gewonnen, während der Rest als Verlust im Löserückstand, in der Endlauge und in dem beim Klären der Rohsalzlösung sich abscheidenden Schlamm auftritt. Der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium ist je nach der Beschaffenheit des Rohsalzes sehr verschieden und kann manchmal ganz bedeutend sein, so dass derselbe in einigen Fabriken calcinirt und als Düngesalz mit 18 bis 24 Proc. Chlorkalium in den Handel gebracht wird. Beträgt der Verlust in der Fabrikation 20 Proc., so sind zur Darstellung von 100 k 80proc. Chlorkalium 625 k 16proc. Rohsalz erforderlich. Zur täglichen Verarbeitung von 50 t Rohsalz rechnet man auf einen Inhalt der Krystallisirgefässe von 350 cbm; demnach würden bei einer täglichen Verarbeitung von 3500 t ein Gesammtinhalt der Krystallisirgefässe von 24500 cbm erforderlich sein.

Nach E. Jünger (J. 1899) werden die Kalirohsalze, insbesondere die chlormagnesiumarmen sog. Sylvinite (Gemenge aus Chlorkalium und Chlornatrium) und Hartsalze (Gemenge aus Chlorkalium, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Spuren von Magnesiumchlorid) nach genügender Zerkleinerung mit Mutterlauge erhitzt, die Lauge wird abgezogen und möglichst schnell

1) In Stassfurt wurde die erste Chlorkaliumfabrik von A. Frank im J. 1861 gegründet, der sich dann bald darauf eine zweite Anlage von Vorster & Grüneberg anschloss. Die Zahl der Fabriken stieg in Folge der für Chlorkalium erzielten hohen Preise sehr rasch, 1864 waren bereits 18 Fabriken vorhanden, wodurch aber eine Ueberproduction an Chlorkalium herbeigeführt wurde. Nachdem die erste Krisis überwunden war, nahm die Verarbeitung der Salze gleichen Schritt mit der bereits angegebenen Förderung, und bald zählten Stassfurt, Leopoldshall und Umgegend 33 Fabriken, von denen dann mehrere im Laufe der Zeit in andere Hände übergingen, oder unter Bildung von Actiengesellschaften vereinigt wurden.

unter Rühren gekühlt. Das ausgefallene Salzgemenge wird von der Mutterlauge getrennt und bildet nach dem Trocknen das fertige Product.

Als Nebenproducte in der Chlorkaliumfabrikation werden aus dem Löserückstand Kieserit und Glaubersalz gewonnen. Die Gewinnung des ersteren geschieht in der einfachsten Weise, indem man das im Löserückstand vorhandene Chlornatrium löst, wobei der schwerlösliche Kieserit zerfällt und sich als feiner Schlamm abscheidet, welch' letzterer durch Aufnahme von Wasser nach einigen Stunden erhärtet, und in geformten 25 k schweren Blöcken in den Handel kommt. Aus einem Theil des Kieserits wird an Ort und Stelle durch Lösen und Krystallisiren reines Bittersalz dargestellt.

Die Glaubersalzfabrikation, welche nur im Winter betrieben wird, beruht auf der in wässeriger Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur eintretenden wechselseitigen Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat, zu welchem Zwecke der Gesammtrückstand in Wasser gelöst, die gewonnene concentrirte Lauge nach erfolgter Klärung in hochstehenden, flachen, aus Holz hergestellten Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt wird. Die Krystallisation ist bei mässiger Kälte in einer Nacht beendet. Es werden auf diese Weise jährlich etwa 10 000 t Sulfat gewonnen. Nach Einführung von Eismaschinen könnten erheblich grössere Mengen gewonnen werden.

Die Umsetzung von Chlorkalium in Kaliumsulfat durch Glaubersalz, welche wiederholt zur Darstellung von Kaliumsulfat versucht wurde, hat sich im Grossen als nicht praktisch erwiesen, weil die beiden Sulfate der Alkalien zu grosse Neigung haben, sich miteinander zu einem Doppelsalze zu verbinden. Dagegen stellt man seit Jahren grosse Mengen Kaliumsulfat aus dem Chlorkalium mit Hilfe von Schwefelsäure dar. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Steinsalzes in Sulfat bei dem Leblancsodaprocess und in denselben Apparaten und Oefen, unter gleichzeitiger Salzsäuregewinnung (S. 463).

Kainit[1]). Borsche und Brünjes behandeln den Kainit mit einer kalt gesättigten Kainitlösung bei 80°; beim Erkalten krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat. Dupré und Hake verwenden in entsprechender Weise eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, und nach Precht wird der Kainit mit Wasser oder Salzlösung unter Druck auf 120 bis 150° erhitzt. Dadurch werden 3 t grob zerkleinerter Kainit in etwa 30 Minuten zersetzt, wobei das Kaliummagnesiumsulfat in ein äusserst feines Krystallmehl, $K_2SO_4 . 2MgSO_4 . H_2O$, übergeführt wird. Zum Aufschliessen dient eine für Chlornatrium gesättigte Salzlösung, welche auch andere im Kainit vorkommende Salze enthalten kann. Die Menge derselben wird so gewählt, dass das Chlornatrium und das neue Doppelsalz ungelöst bleiben, Chlorkalium und Chlormagnesium dagegen in Lösung gehen. Die Zersetzung verläuft je nach Natur dieser Salzlösung nach folgenden zwei Gleichungen:

$$3(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O) = 2(K_2SO_4, 2MgSO_4, H_2O) + 2KCl + 2MgCl_2 + xH_2O$$

oder $$2(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O) = K_2SO_4, 2MgSO_4, H_2O + 2MgCl_2 + K_2SO_4.$$

Nach der ersten Gleichung verläuft die Umsetzung, wenn die Salzlösung neben Chlornatrium, Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium enthält, nach der zweiten vorzugsweise, wenn sie aus einer gesättigten Chlorkaliumlösung besteht. Die Erfahrung bei fabrikmässigem Betriebe lehrt, dass das neue Doppelsalz aus der Zersetzungslauge so vollkommen gefällt wird, dass diese beim Erkalten nur Chlorkalium auskrystallisiren lässt und nicht mehr als 2,4 Proc. Magnesiumsulfat enthält. Mit kaltem Wasser zerfällt es in Schönit und Bittersalz. Aus einer heissen, wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten Schönit, indem der Ueberschuss an Magnesiumsulfat gelöst bleibt. Nimmt man zum Lösen eine Chlorkaliumlösung, so findet eine Umsetzung in Schönit und Chlormagnesium statt. Das gewonnene Kaliummagnesiumsulfat mit 50 Proc. Kaliumsulfat

1) Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall arbeiten nach dem Verfahren von Borsche und Brünjes, die Stassfurter Chemische Fabrik Actien-Gesellschaft nach dem von Dupré und Hake, und das Salzbergwerk Neu-Stassfurt nach dem Patente von H. Precht.

und 3 Proc. Chlor hat in der Landwirthschaft ein gutes Absatzgebiet zu verhältnissmässig hohen Preisen gefunden. Ferner werden seit einigen Jahren grosse Mengen Kaliummagnesiumsulfat mittels Chlorkalium in wässeriger Lösung zu Kaliumsulfat verarbeitet.

Bei der Verarbeitung der S. 451 genannten Mengen Rohsalze wurden jährlich erhalten (in t):

	Kaliumchlorid 80proc.	Kaliumsulfat 90proc.	Calcinirtes Kaliummagnesiumsulfat 48proc.	Krystallisirtes Kaliummagnesiumsulfat 40proc.	Kalidüngesalze	Kieserit in Blöcken
1886 bis 1890	127 710	9 249	9 564	614	13 029	27 134
1891 „ 1895	138 001	15 891	11 370	1035	17 947	25 671
1896	155 805	13 889	4 622	1051	19 253	24 987
1897	158 863	15 403	7 415	922	23 042	25 669
1898	174 380	17 781	10 535	914	24 284	19 934
1899	180 672	24 656	8 459	579	70 916	28 216

Die Ausfuhr von Chlorkalium betrug 1899 101 045 t im Werthe von 14½ Mill. Mark.

Meyerhoffer (J. 1897 u. 1898) will die Kalisalze durch Schmelzen aufarbeiten, ob mit Erfolg ist noch nicht bekannt.

Zur Verwerthung der in grossen Mengen auftretenden Chlormagnesiumlaugen dampft man einen kleinen Theil ein und bringt das geschmolzene Chlormagnesium in den Handel, ein Theil wird auf Chlor verarbeitet (s. d.), aus einem grösseren Theile werden vor dem Abfluss der Laugen in die Flüsse die in demselben vorhandenen 0,2 Proc. Brom gewonnen.

Kaliumcarbonat. Zur Ueberführung von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium in Potasche sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Eine Nachbildung des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses wurde von H. Grüneberg (1861) zuerst zur Potaschedarstellung angewendet. Das Schmelzen des Kaliumsulfates mit Kalk und Kohle wird genau so wie bei dem Sodaprocess ausgeführt, doch hat man besonders eine hohe Temperatur zu vermeiden. Das Auslaugen, das Schmelzen, das Carbonisiren und Eindampfen der Laugen, das Abscheiden von etwa unzerlegtem Kaliumsulfat bei dem Abdampfen und das Calciniren des Endproductes geschieht wie bei Soda (S. 473). Bei stickstoffreicher Reductionskohle wird beim Potascheschmelzprocess Ferrocyankalium erzeugt. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen der carbonisirten Lauge auf 50° B. mit dem in den Laugen noch enthaltenen unzersetzten Kaliumsulfat ab und kann aus diesem durch Auslaugen mit heissem Wasser ausgezogen werden; ein zweimaliges Umkrystallisiren verwandelt das Product in schöne Handelswaare, von welcher etwa 1 Proc. der erzeugten Potasche gewonnen wird.

R. Engel versetzte eine Lösung von Chlorkalium mit kohlensaurem Magnesium und sättigte dieselbe mit Kohlensäure. Nach der Gleichung:

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$$

scheidet sich die Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumbicarbonat aus. Von der Chlormagnesiumlauge getrennt, wird dieser Niederschlag für sich oder mit Wasser erhitzt, wobei er in Magnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat zerfällt:

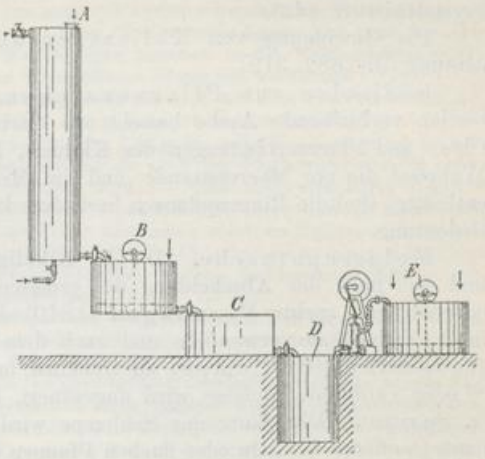
$$2MgKH(CO_3)_2 = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Das kohlensaure Kalium wird mit Wasser ausgelaugt, kohlensaures Magnesium und Kohlensäure gehen in den Process zurück (J. 1881, 228; 1887, 520).

H. Precht hat dieses Verfahren wesentlich verbessert. Man reinigt das Doppelsalz $MgKH(CO_3)_2 . 4H_2O$ vor der Zersetzung entweder durch Behandlung mittels Wassers

oder vortheilhafter durch Behandlung mittels einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser. Die letztere Flüssigkeit hat den Vortheil, dass dieselbe im Gegensatz zu Wasser das Doppelsalz nicht zersetzt. Die zu verwendenden Lösungen von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser stellt man aus Magnesia oder Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat durch Behandeln mit überschüssiger Kohlensäure bei gewöhnlichem oder höherem Druck in dem cylindrischen Behälter *A* (Fig. 398) dar. In einem mit Rührwerk versehenen Behälter *B* wird dann das zu reinigende Doppelsalz mit der in *A* gewonnenen Lauge oder auch mit Wasser zusammengerührt. Verwendet man Magnesiumcarbonatlösung, so findet bei einer derartigen Behandlung des Doppelsalzes keine oder doch nur eine sehr geringe Zerlegung desselben statt und man erhält leicht ein Product mit nur 0,2 bis 0,3 Proc. verunreinigenden Salzen. Durch Filtriren auf der Nutsche *C* trennt man das gereinigte Doppelsalz von der Lauge, welch letztere in einem Tiefbehälter *D* gesammelt wird. Diese Lauge lässt sich gut nutzbar machen, indem man dieselbe in einen zweiten, mit Rührwerk versehenen Behälter *E* pumpt, hier mit Chlorkalium sättigt und alsdann Magnesia oder Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat darin aufrührt, um aus dieser Mischung durch Behandlung mittels Kohlensäure das Doppelsalz von Kaliummagnesiumcarbonat zu gewinnen. Auf diese Weise wird nicht nur das aus dem Doppelsalz ausgewaschene Chlorkalium, sondern auch das in Lösung vorhandene Magnesiumcarbonat vollkommen ausgenutzt (J. 1891, 348 u. 577).

Fig. 398.



Auf Neustassfurt wird die Zerlegung des Doppelsalzes in lösliches Kaliumcarbonat und feste kohlensaure Magnesia in Druckapparaten bei 140° bewirkt, wobei die frei werdende Kohlensäure durch ein Sicherheitsventil bei 5 Atm. Ueberdruck aus dem Zersetzungsgefäss austritt. Da die Spannkraft des Wasserdampfes der Kaliumcarbonatlösung bei 140° etwa 1,5 Atm. Ueberdruck beträgt, so ist die Lösung nicht bis zum Siedepunkt erhitzt und es wird in Folge dessen fast reine Kohlensäure mit geringer Beimengung von Wasserdampf erhalten. — Nach genanntem Verfahren werden in Neustassfurt grosse Mengen Potasche hergestellt, welche sich durch grosse Reinheit, vor Allem durch Natronfreiheit gegenüber der Leblanc-Potasche auszeichnet.

Versuche, kohlensaures Kalium nach dem gewöhnlichen Ammoniakprocess (s. Soda) darzustellen, haben bis jetzt keinen Erfolg.

Zur Darstellung von Kaliumcarbonat wird nach G. Borsche und F. Brünjes in die Lösung eines Magnesiumsalzes, welche Magnesia oder kohlensaures Magnesium schwebend enthält, Kohlensäure und Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak eingeleitet, worauf sich das Doppelsalz Ammonium-Magnesiumcarbonat, alle in Lösung befindliche Magnesia enthaltend, nach einiger Zeit ausscheidet. Dieses Ammonium-Magnesiumcarbonat wird ungefähr mit der äquivalenten Menge von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali gemischt, wobei ein Ueberschuss derselben vortheilhaft wirkt, und mit Wasser versetzt, um genannte Salze in Lösung zu bringen. In dieses Gemenge wird Kohlensäure oder Kohlensäure und Ammoniak geleitet, wodurch die Umsetzung in Kalium-Magnesiumcarbonat, die allerdings auch ohne Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak vor sich geht, befördert wird. Das Kalium-Magnesiumcarbonat wird in bekannter

Weise durch Digeriren desselben mit Wasser in Kaliumcarbonat und Magnesiumcarbonat, welches in den Process zurückkehrt, zerlegt. — Das Verfahren hat im Grossbetrieb grosse Schwierigkeiten gezeigt und wird z. Z. nicht ausgeführt.

Behandelt man nach Dupré eine Natriumcarbonatlösung mit einem Ueberschuss von Kaliumsulfat, so kann das Natriumcarbonat in Kaliumcarbonat umgewandelt werden:

$$Na_2CO_3 + 3K_2SO_4 = K_2CO_3 + K_4Na_2(SO_4)_3.$$

(Vgl. J. 1890, 403; 1891, 349.) Auch dieses Verfahren ist nicht eingeführt.

Zur Gewinnung der Kalisalze aus dem Meerwasser, namentlich aus dem Wasser des Mittelländischen Meeres, werden die letzten Mutterlaugen durch Eindampfen concentrirt und mit Chlormagnesium versetzt, so dass Carnallit auskrystallisirt (S. 442).

Die Gewinnung von Kalisalzen aus Feldspath ist zur Zeit ohne Bedeutung (J. 1882, 319).

Kalisalze aus Pflanzenaschen. Die beim Verbrennen von Pflanzentheilen verbleibende Asche besteht aus Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Silicaten, Chlor- und Fluorverbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums u. s. w. Während die am Meeresstrande und im Meere selbst wachsenden Pflanzen Natron enthalten, sind die Binnenpflanzen besonders kalireich. — Für die Industrie jetzt ohne Bedeutung.

Melassepotasche. Da die Alkalisalze der Rübe in den Saft übergehen und sich nach der Abscheidung des grössten Theiles des Zuckers in der Melasse concentriren, suchte Varnhagen (1840) den Zucker der Melasse durch Gährung in Alkohol zu verwandeln und nach dem Abdestilliren desselben den salzreichen Rückstand, die Schlempe, zu trocknen und den Rückstand zu glühen. Die mit Wasser verdünnte Melasse wird angesäuert, der Gährung überlassen und abdestillirt (s. Spiritus). Die Säure der Schlempe wird durch Calciumcarbonat neutralisirt und dann in offenen Kesseln oder flachen Pfannen abgedampft. Die zur Verdampfung der Schlempe dienende Einrichtung besteht aus dem Heizofen und einer etwa 20 m langen Pfanne. Diese letztere ist in zwei Abtheilungen getheilt, die eigentliche Abdampfpfanne und der etwa 6 m lange Calcinirofen. Neuerdings wird die Schlempe auch in Vacuumapparaten eingedampft, dann in Oefen geglüht. Die erhaltene schwarze Masse hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV [1])
Wasser	6,43	1,99	5,61	2,72
Kohle	1,16	1,73	4,69	—
In Wasser unlösl.	14,48	7,13	8,21	5,23
Schwefelsaures Kalium	1,85	18,20	18,11	4,30
Chlorkalium	6,12	11,21	9,84	12,27
Kohlensaures Kalium	58,83	46,01	40,37	55,33
Kohlensaures Natrium	10,22	12,16	10,95	19,47

Bei diesem Verfahren gehen alle organischen Stoffe der Melasse, insbesondere die werthvollen stickstoffhaltigen Bestandtheile verloren. Vincent hat diese Stoffe verwerthet, indem er die Abdampfungsproducte der Melassenschlempe in eisernen Retorten der trockenen Destillation unterwirft in ähnlicher Weise, wie es mit dem Holz bei der Bereitung von Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Kreosot u. s. w. geschieht. Die wässerige Flüssigkeit, welche neben kleinen Mengen Theer in Kühlapparaten sich verdichtet, enthält Ammoniak in Form von Carbonat, Sulfhydrat und Cyanammonium, ferner Methylsulfuret, Methylalkohol, namhafte Mengen von Trimethylamin und endlich eine Anzahl von Gliedern der Reihe der einbasischen fetten Säuren (von der Ameisensäure an bis zur Amylcarbonsäure). Die Gase, im Mittel aus 46 Proc. Kohlensäure, 12 Proc. Kohlenoxyd, 34 Proc. Wasserstoff und 8 Proc. Grubengas bestehend, können zu Leucht- und Heizzwecken verwendet werden. In der Fabrik von Tilloy, Delaune u. Co. in Courrières stellte man eine Zeit lang täglich aus dem Condensationswasser 1600 k Ammoniaksulfat, 100 k Methylalkohol und 1800 k rohe Trimethylaminsalze dar. Trockenes Chlorwasserstoff-

1) Vgl. J. 1893, 389.

gas gibt mit Trimethylamin Chlormethyl und Ammoniak: $N(CH_3)_3 + 4HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl$. Das Verfahren hat weiter keine Verbreitung gefunden. —

Die durch Auslaugen der schwarzen Massen erhaltenen Lösungen concentrirt man in einer Verdampfpfanne (1) bis 40° B. bei Siedhitze und mässigt das Feuer dann so weit, dass die Lauge noch gut heiss bleibt. Nach 3- bis 4stündigem Stehen hebert man die heisse und klare Lauge in die Krystallisirpfanne. In der Verdampfpfanne (1) scheidet sich während des 3- bis 4stündigen Stehens ein krystallinischer, schwerer Schlamm ab, welcher der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Kalium besteht. Es genügt, ein Entfernen desselben aus der Pfanne wöchentlich 1 bis 2 Mal vorzunehmen, nur muss dafür gesorgt werden, dass der Schlamm nicht festbrennt. Ist genügend Salz in der Pfanne, so bringt man es in einen kleinen viereckigen, schmiedeisernen Kasten, auf dessen Siebboden grobe Sackleinewand befestigt ist; dicht über dem Boden hat der Kasten einen Hahn. In diesem Kasten wird das ausgeschlagene schwefelsaure Kalium so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die durch den Hahn abzulassende Lauge nur noch 10° oder höchstens 13° B. stark ist. Die erhaltenen Waschlaugen kommen in die Verdampfpfanne (1) zurück und werden mit frischer Lauge aus den Lösegefässen zusammen verdampft.

In den Krystallisationspfannen bleibt die Lauge, bis sie sich auf 29° oder höchstens 27° abgekühlt hat. Bei dieser Temperatur hat sich der grösste Theil des Chlorkaliums bereits krystallinisch abgeschieden. Sobald die Temperatur der Lauge bis auf 29° gesunken ist, hebert man die Mutterlauge in einen Brunnen ab, aus welchem sie nach der Verdampfpfanne (2), oder nach einem hochstehenden Vorrathsgefässe gehoben wird. — Das auskrystallisirte Chlorkalium bringt man in der Krystallisationspfanne auf einen Haufen, überbraust es einmal mit kaltem Wasser und bringt es dann in einen als Filter dienenden eisernen Kasten, welcher am Boden mit einem Hahn versehen ist. In diesem Kasten wird das Chlorkalium so lange mit kaltem Wasser gedeckt, bis eine scharf getrocknete Probe höchstens 1 Proc. kohlensaures Kalium enthält. Die Waschwasser kommen in die Verdampfpfanne (1).

In Pfanne (2) wird die fast von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium befreite Lauge bis 50° B. concentrirt. Diese Pfanne erfordert sehr viel Aufsicht, weil sich hier ein grosser Theil der Soda abscheidet. Wird nun in der Zeit, in welcher die Abscheidung stattfindet, nicht fortwährend mit einem scharfen Meissel der Boden der Pfanne frei gehalten, so ist in kurzer Zeit der Pfannenboden durchgebrannt. Es muss jedoch so stark gefeuert werden, dass die Lauge in stetem Sieden erhalten bleibt, bis sie anfängt, den Concentrationsgrad von 50° B. zu übersteigen. Ist diese Stärke erreicht, so entfernt man das Feuer oder lässt es direct in den Rauchkanal gehen. Nun überlässt man die Lauge während 1 Stunde der Ruhe, in welcher Zeit sich ein grosser Theil der Soda zu Boden setzt. Dann wird die heisse klare Lauge in eine Pfanne (2a) gehebert, deren Oberkante etwa 50 cm tiefer steht, als die Unterkante der Verdampfpfanne (2). In 2a bleibt die Lauge stehen, bis sie sich auf 50° abgekühlt hat, dann wird sie in die Krystallisirpfanne abgehebert. In dieser Krystallisationspfanne scheidet sich ein Doppelsalz von kohlensaurem Kalium-Natrium in grossen Krystallen ab. In der Pfanne (2a) scheidet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und Chlorkalium ab, welches nach der Concentrationspfanne (1) gegeben und dort in der frischen Lauge gelöst wird. Die nach dem Abhebern in der Concentrationspfanne (2) gebliebene Soda wird nach einer auf ebener Erde stehenden Pfanne geschafft; in derselben befindet sich ein eingelegter Siebboden aus gelochtem Blech, welcher mit grober Sackleinewand überspannt ist. Vor dem Hahn befindet sich ein kleiner schmiedeiserner Kasten von etwa 1 cbm Inhalt. In nächster Nähe dieser Pfanne ist eine andere ebenso grosse Pfanne eingemauert und mit einer Feuerung versehen. In derselben wird Sodalösung von 32 bis 34° B. bereitet und möglichst heiss gehalten.

Sobald die Soda aus der Concentrationspfanne (2) in die kleine Waschpfanne gebracht, daselbst ausgebreitet ist und etwaige Klumpen zerdrückt sind, wird möglichst schnell die heisse, 32 bis 34° B. starke Sodalösung darauf gegeben und mittels eiserner Schaufeln umgestochen; etwa sich bildende Klumpen werden sofort zerkleinert. Nach kurzer Zeit bläht sich die Masse auf und nun muss das Umstechen noch mehr beschleunigt werden. Wird hier die Mischung auch nur 1 Minute lang ohne schnelle Bewegung gelassen, so wird sie steinhart und lässt sich nicht mehr umstechen, sondern muss mit Meisseln zerbrochen und noch einmal in schwacher Lauge gelöst werden. Arbeitet man aber richtig, so erhält man eine fast weisse, körnige und lockere Soda, die sich nun leicht weiter auswaschen lässt. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis die aus dem Ablasshahn ablaufende Lauge höchstens 38° B. anzeigt. Die Waschlaugen kommen in die Verdampfpfanne (2). Die gewaschene Soda wird nach dem Abtropfen auf einen Trichter gebracht und hier noch einmal mit Sodalauge abgespritzt.

In den Krystallisationspfannen verbleibt die Lauge thunlichst lange, damit sie sich möglichst weit abkühlen kann. Nach dem Abkühlen wird die Mutterlauge in einen Brunnen gehebert, aus welchem sie nach der Concentrationspfanne (3) gehoben wird. In dieser Pfanne wird die Lauge auf 52 bis 57° B. concentrirt, je nachdem man 80proc. oder 90- bis 95proc. Potasche

gewinnen will. Da sich auch während des Concentrirens noch Soda abscheidet, so muss während des Feuerns häufig mit einem scharfen Meissel der Boden der Pfanne bearbeitet werden, um das Anbrennen zu verhindern. Hat die Lauge die gewünschte Stärke erhalten, so überlässt man sie etwa 1 Stunde der Ruhe und hebert sie dann klar in den Calcinirofen. Die in Pfanne (3) abgeschiedene Soda kommt nach Pfanne (2). Beide Pfannen müssen nach dem jedesmaligen Entleeren gründlich gereinigt und namentlich muss etwa angebrannte Soda durch Klopfen mit einem kleinen scharfen Hammer daraus entfernt werden. Das in den Krystallisationspfannen auskrystallisirte Doppelsalz wird in der von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium befreiten Lauge gelöst, aus welcher sich dann beim Sieden die Soda zum grössten Theil abscheidet.

Der Calcinirofen muss so stark gefeuert werden, dass er helle Rothglühhitze besitzt, jedoch darf von einer vorhergehenden Operation herrührende Potasche noch nicht in flüssige Schmelze übergegangen sein. Sollte dieser letzte Punkt eintreten, so öffnet man die Feuerung und die Arbeitsöffnung und wartet, bis die Schmelze erstarrt ist. Dann lässt man durch einen an der Concentrationspfanne (3) angeschraubten Hahn vermittels eines Trichterrohres die bis 52 bez. 57° B. concentrirte Lauge in einem dünnen Strahle in den Ofen laufen. Sobald genügend Lauge sich in dem Ofen befindet, wird der Hahn geschlossen und nun so lange gefeuert, bis die Masse anfängt, dickbreiig zu werden. Dann muss der Arbeiter mit einem langen Meissel die sich bildende Decke von Zeit zu Zeit zerschlagen und die sich abscheidende Potasche nach der, der Feuerbrücke gegenüber liegenden Seite schieben. — Nachdem der Ofeninhalt bröcklig geworden ist, schiebt der Arbeiter denselben bis auf etwa 300 k nach der, der Feuerbrücke gegenüber liegenden Wand. Die 300 k breitet er mittels des Meissels flach auseinander und klopft etwa entstandene Stücke klein. Die Masse muss fleissig bearbeitet werden und dabei ist gleichzeitig stets für eine gleichmässig sich steigernde Hitze zu sorgen. Die Asche muss fast glühend werden, ohne zu schmelzen. Ist dieser Punkt erreicht, so zieht man mittels einer eisernen Krücke die Potasche durch das Arbeitsloch in einen kleinen Wagen.

Bisweilen gelingt es gleich beim ersten Calciniren, eine weisse Handelswaare zu erhalten. Dies ist der Fall, wenn die rohe Schlempekohlenasche bereits so stark geglüht wurde, dass alle organischen Stoffe vollständig zerstört waren. Da solche Aschen aber nicht häufig vorkommen, so muss das erste Product noch raffinirt werden, zu welchem Zwecke man dasselbe in schmiedeisernen Gefässen von etwa 5 cbm Fassungsraum in Wasser bis auf 52 bis 54° B. löst, 2 Tage der Ruhe überlässt und dann die klare Lauge in die Concentrationspfanne für raffinirte Asche hebert. Während der zwei Ruhetage scheiden sich neben zu viel eingetragener Asche etwas Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd und sonstige in Wasser unlösliche Stoffe, herrührend von der Herdsohle, ab. Diesen Schlamm behandelt man mit kaltem Wasser, worin sich das kohlensaure Kalium leicht löst. So lange wie die kalten Lösungen noch 15 bis 20° B. stark sind, werden sie bei der Raffinirung verarbeitet, dann aber kocht man den Schlamm mit Wasser und Dampf aus und benutzt diese schwachen Laugen zum Lösen der rohen Schlempekohlenasche.

Die raffinirte Lauge wird bis 54° B. concentrirt, dann in den Calcinirofen gelassen und hier ebenso behandelt, wie angegeben ist. Nachdem diese raffinirte Asche in einem staubfreien Raume in der Nähe des Ofens 10 bis 12 Stunden auf einem flachen Haufen gelegen hat, wird sie noch warm in die Fässer verpackt. Man darf sie nicht vollständig sich abkühlen lassen, weil sie dann leicht zu viel Wasser anziehen und beim Verpacken zusammenballen würde. (Vgl. J. 1891, 350.)

Nach Locoge & Cp. (J. 1894) unterwirft man die Rübenpotasche der Auslaugung mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat, so dass man nur Laugen abzieht, welche wenigstens 41 bis 42° Bé. zeigen. Hierzu lässt sich der übliche Shank'sche Auslaugeapparat mit Vortheil anwenden, und ebenso können für diesen Zweck auch die in Kaliraffinerien gebräuchlichen Filter geeignete Benutzung finden. Wenn man zur Auslaugung eine gesättigte Kaliumsulfatlösung anwendet, so löst die letztere nur Alkalicarbonate und Chlorkalium auf; je stärker diese Lauge wird, desto geringer wird das Lösungsvermögen derselben für Kaliumsulfat, welches dementsprechend nach und nach ausfällt; hat die Lauge eine Stärke von etwa 41 oder 42° Bé. erreicht, so wird sie nur noch äusserst unerhebliche Mengen Kaliumsulfat enthalten. Die hierfür geeignetste Temperatur liegt bei 25 bis 30°.

Kalisalze aus Seealgen oder Tangen als Nebenproduct der Jod- und Bromgewinnung.

Das ältere Verfahren wird ausgeübt in Frankreich an den Küsten der Bretagne und der Basse-Normandie, in Schottland und Irland. Die Fabrikation der Kalisalze beginnt mit der Einäscherung der Tange, wodurch eine halbverglaste Masse entsteht, welche man in Frankreich Varech oder Vraic, in England und Schottland Kelp nennt. Man unterscheidet den getrifteten Tang oder die Treibalgen und den geschnittenen Tang oder die Schnittalgen. Der geschnittene Tang (*Fucus serratus* und *F. nodosus*), in der Volkssprache der Normandie Meerpiche genannt, wächst auf den Felsen und Klippen und am Meeresufer und muss gesammelt

werden; der getriftete Tang *(Laminaria Cloustoni* und *L. digitata)*, im Munde des Volkes Seequecke und Seeruthe genannt, dagegen wird von den Wogen an die Küste geworfen; er enthält 25 Proc. mehr Kali und 300 Proc. mehr Jod, als der geschnittene Tang. Letzterer ist also nicht nur kaliärmer, als der getriftete Tang, sondern enthält auch mehr Natron und hat deshalb einen geringeren Werth. Der getriftete Tang ist ferner reicher an Chloralkalien, als an schwefelsauren Salzen; bei den geschnittenen Tangen gilt das Gegentheil. Kelp hat etwa folgende Zusammensetzung:

Unlösliches	57,00 Proc.
Kaliumsulfat	10,20
Chlorkalium	13,38
Chlornatrium	16,02
Jod	0,60
Andere Salze	2,70

Da bei der Verarbeitung der Seealgen durch Einäschern und Auslaugen der Asche (Kelp, Varech) Jod durch Verflüchtigung verloren geht, so hat Stanford versucht, die Algen durch Destillation nur zu verkohlen. Die Algen werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepresst und dann in Gasretorten der trockenen Destillation unterworfen. Die Producte der Destillation werden in gewöhnlicher Weise aufgesammelt. Die so erhaltene Algen- oder Tangkohle gibt beim Behandeln mit siedendem Wasser alle Salze (Jodüre, Chlorüre, Sulfate u. s. w.) ab. Die ausgelaugte Algenkohle zeichnet sich durch ansehnliches Entfärbevermögen aus und wird als Ersatz der Knochenkohle empfohlen. Die flüchtigen Producte sollen auf Paraffin, als Lampenöl verwendbare flüssige Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniaksalze und Leuchtgas verarbeitet werden. Dieses Verfahren wird seit 1863 auf der Insel Tyree und anderen Plätzen des westlichen Hochlandes in Schottland ausgeübt. Angesichts der riesigen Stassfurter Chlorkaliumfabrikation hat die Kalisalzgewinnung aus Seealgen nur noch geringe Bedeutung.

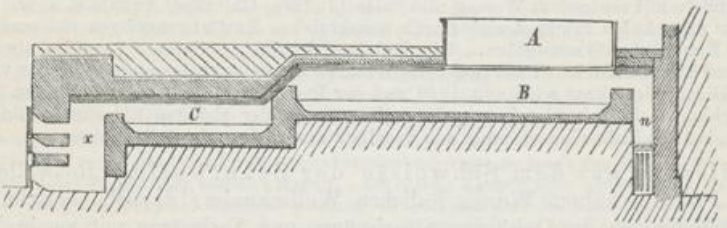
Kalisalze aus dem Schweisse der Schafwolle. Rohwolle enthält etwa 20 Proc. in kaltem Wasser löslichen Wollschweiss; derselbe besteht aus den Kaliumverbindungen der Oelsäure, Stearinsäure und Essigsäure mit wenig Valeriansäure und vielen sonstigen organischen Stoffen; ausserdem enthält derselbe Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, Ammoniumverbindungen, meist auch kohlensaures Kalium und Natriumverbindungen. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil der Rohwolle besteht wesentlich aus Cholestearin und weniger Isocholestearin, theils frei, grösstentheils gebunden an Fettsäuren und wenig Benzoësäure. Wie verschieden der Gehalt an diesen Stoffen ist, zeigen auch die neueren Untersuchungen von Chludinsky. Derselbe hat den Feuchtigkeitsgehalt sowie die Menge der im Wasser und im Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandtheile der Durchschnittsproben von Vliessen verschiedener Schafarten bestimmt (Procent):

Race und Art des Musters	Feuchtigkeit	Verlust im Wasser	Verlust in Schwefelkohlenstoff	Reine Wollsubstanz
Merino-Schafe: Negretti-Bock aus Konska-Wola . . .	15,42	47,28	21,61	15,69
Merino-Schafe: „ „ „ „ „ . . .	11,72	54,73	13,33	20,22
Merino-Schafe: Negretti-Schaf „ „ „ . . .	11,81	44,54	26,10	17,55
Merino-Schafe: Merino, Australisches	13,23	33,57	13,24	39,96
Merino-Schafe: Rambouillet-Bock, Karlower Schafstall .	11,45	46,95	14,83	26,77
Southdown-Schafe aus Polen	8,18	62,41	4,61	24,30
Desgl. aus England	11,90	39,21	9,73	39,16
Oxfordshiredown-Schaf aus Polen	10,86	41,27	4,83	43,04
Holsteinisches Schaf aus Polen	8,04	51,02	8,25	32,69
Desgl.	15,83	25,14	0,95	58,08
Amerikanische Wolle aus Buenos-Ayres	11,87	16,10	4,91	67,12
Gemeine kurzschwanzige Schafe.				
Schwarze Wolle eines Bockes aus Podolien . . .	12,23	5,66	1,82	80,29
Desgl. aus dem Kijew'schen Gouvernement . . .	11,59	3,61	0,88	83,92
Desgl. aus dem Wolhynischen Gouvernement . .	10,60	6,35	2,45	80,60
Weisse Wolle aus dem Radom'schen Gouvernement	10,74	7,4	0,65	81,21

Maumené und Rogelet liessen sich die Gewinnung von Potasche aus Wollschweiss am 15. Juni 1859 in England patentiren und stellten auf der Londoner Ausstellung 1862 die ersten Proben dieser Potasche aus. Die in Fässer zusammengedrückte Rohwolle wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit von 1,01 spec. Gewicht eingedampft, der braune Rückstand *(suintate of potash)* zur Gewinnung von Leuchtgas in Retorten geglüht und aus der zurückbleibenden kohligen Masse durch Auslaugen eine reine Potasche gewonnen. In Deutschland wurde die Verarbeitung des Wollschweisses von F. Hartmann (Hannover) eingeführt. In Deutschland sind solche Fabriken in Döhren bei Hannover, Bremen u. a.; in Frankreich befinden sich zahlreiche Fabriken bei Roubaix, Rheims, Elboeuf u. s. w., dann in Lüttich, Verviers und Antwerpen.

Das Verdampfen der Laugen geschieht in Deutschland und Belgien noch in Flammöfen. Die durch Auslaugen der Wolle mit Wasser erhaltenen Laugen werden in einen eisernen Vorwärmer *A* (Fig. 399) gepumpt, hier durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und nach Bedürfniss in den Abdampfraum *B* eingelassen.

Fig. 399.



Von dort werden die eingedickten Rückstände in den Calcinirraum *C* geschafft. Sobald sie hier durch die aus dem Feuerraum *x* kommenden Flammen ausgetrocknet sind, verbrennt Wollfett, Schmutz u. dgl. unter Entwickelung bedeutender Wärmemengen, so dass es durch Regelung des Luftzutrittes gelingt, mit 1 k Kohle 12 k Flüssigkeit zu verdampfen. Der Feuerraum, der Calcinirraum und der Abdampfbehälter sind aus Scharmottesteinen, der Schornstein *n* ist aus Backsteinen hergestellt (J. 1878, 431). Die dem Ofen entnommene Rohpotasche bestand nach Untersuchungen des Verf. aus:

Wasserlöslichen Salzen	92,05 Proc.
Unlöslich	4,92
Organischen Stoffen	3,03

Die löslichen Salze hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kalium	85,34 Proc.
Chlorkalium	6,15
Schwefelsaures Kalium	2,98
Kohlensaures Natrium	5,02

Ein Theil der Verunreinigungen ist auf das zum Auslaugen verwendete Leinewasser zurückzuführen. — W. Graff in Lesum verarbeitet diese Rohpatasche aus 6 Wollwäschereien Deutschlands (1878) zu reinem kohlensaurem Kalium, Kaliumbicarbonat, Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium.

Reines Kaliumcarbonat erhielt man früher durch Glühen von Weinstein oder eines Gemenges von Weinstein und Salpeter, oder auch durch Glühen von essigsaurem Kali. Jetzt liefert es Neustassfurt (S. 455). Das krystallisirte Kaliumcarbonat mit 16 bis 18 Proc. Wassergehalt, entspr. der Formel $4 K_2CO_3 . 7 H_2O$, erscheint in kleinen Würfeln.

Tabelle über den Gehalt von Potaschlaugen nach dem spec. Gewicht bei 15° [1]).

Spec. Gew.	Baumé	Proc. K_2CO_3	1 cbm enthält k K_2CO_3	Spec. Gew.	Baumé	Proc. K_2CO_3	1 cbm enthält k K_2CO_3
1,014	2	1,5	15	1,241	28	24,5	304
1,029	4	3,1	32	1,263	30	26,6	336
1,045	6	4,9	51	1,285	32	28,5	366
1,060	8	6,5	69	1,308	34	30,7	402
1,075	10	8,1	87	1,332	36	32,7	436
1,091	12	9,8	107	1,357	38	34,8	472
1,108	14	11,6	129	1,383	40	37,0	512
1,125	16	13,3	150	1,410	42	39,3	554
1,142	18	15,0	171	1,438	44	41,7	600
1,162	20	17,0	198	1,468	46	44,0	646
1,180	22	18,8	222	1,498	48	45,5	697
1,200	24	20,7	248	1,530	50	48,9	748
1,220	26	22,5	275	1,563	52	51,3	802

Aetzkali (Kaliumhydrat, KOH) wird fabrikmässig in grosser Menge aus Potasche mit Kalk genau so hergestellt wie Aetznatron aus Soda (S. 494).

Zur Herstellung von Aetzalkali empfiehlt Bacon (J. 1898) statt Kalk Strontian zu verwenden, um mit concentrirten Lösungen arbeiten zu können. Da das Strontiumhydrat im Gegensatz zum Calciumhydrat im Wasser leicht löslich ist und seine Löslichkeit mit steigender Temperatur ausserordentlich rasch zunimmt —

(100 Th. Wasser lösen $SrO_2H_2 + 8\,H_2O$

bei 10° 1,25,
„ 40° 3,95,
„ 70° 12,56,
„ 85° 30,03,
„ 100° 47,71) —,

so wird es möglich, in umgekehrter Weise zu arbeiten, wie es für die bisherige Methode erforderlich ist, d. h. in eine heisse, concentrirte Lösung von Strontiumhydrat das feste Alkalicarbonat bez. eine sehr concentrirte Lösung dieses letzteren einzutragen, wodurch die Umhüllung unzersetzten Hydrates durch schon gebildetes Carbonat vermieden wird. Die Umsetzung ist in Folge der leichten Löslichkeit eine fast augenblickliche. Das krystallinisch ausgeschiedene Strontiumcarbonat wird von der Lauge durch Filtration getrennt und durch Glühen regenerirt.

Seit einiger Zeit werden erhebliche Mengen Aetzkali elektrolytisch hergestellt (vgl. S. 528).

Tabelle über das spec. Gewicht von Kalilaugen bei 15°.

Spec. Gew.	Baumé	100 G.-Th. enthalten KOH	1 cbm enthält k KOH	Spec. Gew.	Baumé	100 G.-Th. enthalten KOH	1 cbm enthält k KOH
1,014	2	1,7	17	1,220	26	24,2	295
1,029	4	3,5	36	1,241	28	26,1	324
1,045	6	5,6	58	1,263	30	28,0	353
1,060	8	7,4	78	1,285	32	29,8	385
1,075	10	9,2	99	1,308	34	31,8	416
1,091	12	10,9	119	1,332	36	33,7	449
1,108	14	12,9	143	1,357	38	35,9	487
1,125	16	14,8	167	1,383	40	37,8	522
1,142	18	16,5	188	1,410	42	39,9	563
1,162	20	18,6	216	1,438	44	42,1	605
1,180	22	20,5	242	1,468	46	44,6	655
1,200	24	22,4	269	1,498	48	47,1	706

1) Lunge: Taschenbuch für Sodafabrikation S. 165 u. 172.

Alkalimetrie. Um den Gehalt der Potasche an reinem Kaliumcarbonat mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit auf eine leicht und schnell ausführbare Weise zu bestimmen, gibt es zwei Wege:

a) die Säuremenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um das Kaliumcarbonat zu neutralisiren;

b) die Menge der Kohlensäure zu ermitteln, welche durch Zusatz einer stärkeren Säure aus der Potasche ausgetrieben werden kann.

Beide Verfahren können selbstverständlich nur Anwendung finden, wenn ausser dem kohlensauren Alkali keine anderen kohlensauren Salze in der Potasche sich finden. Alle Verfahren, welche den Gehalt der Potasche an Kaliumcarbonat zu ermitteln den Zweck haben, werden kalimetrische Methoden und die Gesammtheit derselben Kalimetrie (Potassometrie) genannt. Die Prüfungsmethoden der Potasche und der Soda (Sodametrie) fasst man auch häufig unter dem Namen Alkalimetrie zusammen.

Als Normallösung verwendet Mohr die krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 . 2H_2O = 126$); 63 g der Oxalsäure (= $^1/_2$ Mol.) werden in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 *l* beträgt. In neuerer Zeit hat man anstatt des Lackmus als alkalimetrischen (und acidimetrischen) Indicator Cyanin, Fluorescein und Phenolphtaleïn, ferner das Tropäolin 000 und Phenacetolin in Vorschlag gebracht (vgl. J. 1882, 324; 1885, 409; 1886, 421).

Den Gehalt der Soda gibt man in der Regel in Graden an. In Frankreich versteht man darunter Procente an Natriumcarbonat, in England Procente an Natriumoxyd (Aetznatron Na_2O). Da nun Natriumcarbonat in 100 Th. aus 58,6 Th. Natron und 41,4 Th. Kohlensäure besteht, so sind z. B.

80°	französische	Bezeichnung	= 46,9°	englische	Bezeichnung
86°	„	„	= 50,5°	„	„
96°	„	„	= 52,8°	„	„ [1]).

Sulfat und Soda.

Natriumsulfat, Na_2SO_4. Das Natriumsulfat, schlechtweg Sulfat genannt, findet sich in der Natur in den Mineralien Thenardit, Na_2SO_4, Brogniartin oder Glauberit, $Na_2SO_4 . CaSO_4$ und Astrakanit, $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$, in vielen Mineralwässern, wie in dem Karlsbader und Püllnaer Wasser, in dem Meerwasser, in den meisten Salzsoolen, und besonders, mit mehr oder weniger Soda zusammen, in den Natronseen (S. 449).

Abgesehen von den verhältnissmässig geringen Mengen Sulfat, welche Stassfurt liefert (S 450), wird dasselbe in Westeuropa fabrikmässig nur durch Einwirkung von Schwefelsäure (bez. Schwefligsäure nach Hargreaves) auf Chlornatrium hergestellt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Fig. 400 u. 401 zeigen in zwei Schnitten einen einfachen Sulfatofen mit Muffel *B* und eiserner Zersetzungspfanne *A*, wie er im wesentlichen noch jetzt in deutschen Fabriken verbreitet ist. Die auf dem Treppenrost *e* erzeugte Flamme nimmt ihren Weg über die Muffel durch den Zug *f*, zwischen der Decke *e* der Muffel und dem feuerfesten Gewölbe *c* des Ofens, fällt dann durch die (mit punktirten Linien angegebenen) Füchse *g* und *g'* abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier überwölbten Zügen besteht. Hier ziehen die Feuergase zuerst in der Richtung der Pfeile

1) G. Lunge (Dingl. J. 232, 531) macht darauf aufmerksam, dass die im englischen Sodahandel angewendeten Grade nur ausnahmsweise wirklich die Procente von Na_2O („*real Soda*") angeben, da man das Mischungsgewicht des Natriumcarbonates 54 (statt 53) setzt. Chemisch reines Natriumcarbonat zeigt mithin 59,26 Proc. Na_2O statt 58,49 Proc. (d. h. 0,77 Proc. zu viel). In Lancashire geht man noch weiter und setzt einfach für 53 Na_2O 54 „*real Soda*", also z. B. 51,6 Proc. für 50 Proc., und auch damit ist man nicht zufrieden, denn bei der Controle zeigen sich die Analysen der bekannten Liverpooler Handelschemiker Huson und Arrott, namentlich bei Aetznatron, oft 2 bis 3° zu hoch. Eine Soda von 58° (nach *Liverpool Test*) entspricht z. B. nicht etwa 99,16 Proc., wie es der Theorie nach sein sollte, sondern kaum mehr als 96 Proc. Na_2CO_3.

durch die beiden Züge h an den Seitenwänden hin, dann durch die beiden mittleren Züge h' wieder zurück nach der Pfanne. Dort können sie je nach der Stellung des Schiebers i, der bei k gezogen wird, nach Bedürfniss entweder unter den Boden der Schale durch p in den zum Kamin führenden Fuchs q, oder bei geschlossenem Schieber unmittelbar durch den Zug t nach diesem Fuchs q geleitet werden. Das Salzsäuregas wird aus der Schale durch die Thonröhre C, aus der Muffel durch den Kanal D, getrennt zur Verdichtung (S. 500) abgeleitet. Die eine Beschickung bildende Menge Salz wird in die Schale durch die Thür z eingetragen, die Schwefelsäure durch ein in der Decke eingesetztes Bleirohr zugelassen. Der Zugang n ist mit dem am Gegengewicht m aufgehängten Schieber verschliessbar und dient zum Ueberkrücken der Beschickung aus der Schale in die mit drei Arbeitsöffnungen u, u' und v versehene Muffel.

Fig. 400.

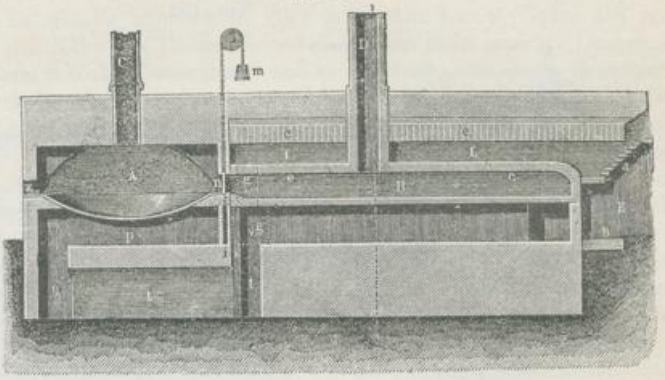
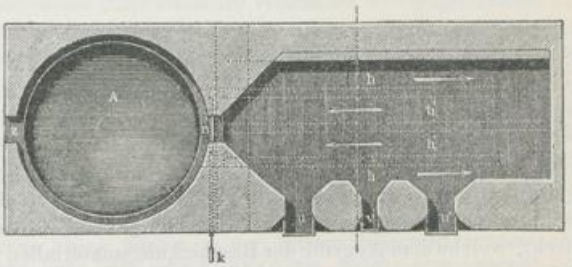


Fig. 401.



Man bringt etwa 500 k Kochsalz in die eiserne Schale A und darauf die erforderliche Menge Schwefelsäure (Kammersäure). Die Masse wird von Zeit zu Zeit durchgekrückt. Sie verdickt sich allmählich und nach $1^1/_2$ Stunde etwa (nachdem $^2/_3$ der Salzsäure entwichen sind) ist sie so fest geworden, dass sie durch den Verbindungskanal in die Muffel B geschafft werden kann, welche auf lebhafter Rothglühhitze erhalten wird, damit die Salzsäure vollständig entweicht.

Statt der Rostfeuerung E verwendet man mit Vortheil auch Generatorgasfeuerung. Sulfatfabriken, welche für Glashütten arbeiten, verwenden oft statt der Eisenschale Bleipfannen, um ein möglichst eisenfreies Sulfat zu erzielen.

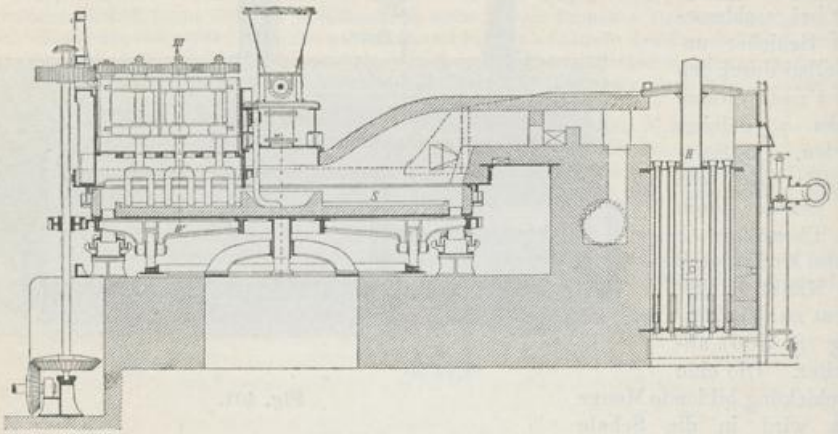
Der Sulfatofen von Jones und Walsh[1]) wird für Natriumsulfat ausser in England in Aussig, für Kaliumsulfat bei Vorster und Grüneberg in Cöln verwendet; er wird verschieden beurtheilt.

Beim ähnlichen Sulfatofen von Mactear (J. 1882) werden Salz und Schwefelsäure ununterbrochen in eine, durch einen ringförmigen Wulst der Ofensohle gebildete Pfanne eingeführt. Die noch dünnteigige Masse fliesst in den der Mitte zunächst

1) J. 1876, 365; 1877, 298; 1878, 390; 1880, 273; 1881, 264; 1882, 330.

liegenden Theil *S* (Fig. 402) des Herdes über, wo sich die sonst in dem Sulfatkessel vor sich gehende Zersetzung bis ungefähr zur Bildung von Bisulfat vollzieht. Durch die Stellung des Rührwerkes wird aber die Masse allmählich von innen nach aussen geführt und dabei weiter zersetzt, so dass der äussere Theil des Herdes die Aufgabe des

Fig. 402.



Sulfat-Calcinirofens übernimmt. Die Abführung der mit den Salzsäuredämpfen gemischten Feuergase erfolgt durch je eine gusseiserne Röhre auf beiden Seiten des Rührapparates. Das Gewölbe ist hier herabgezogen und die ganze Anordnung so getroffen, wie aus der Zeichnung (Fig. 402) ersichtlich ist, dass der Rührapparat von der Hitze sehr wenig leiden kann. Die Ofensohle ist mit in Theer gekochten Scharmotteziegeln gefüttert; als Mörtel dient ein Kitt, welcher durch die Wirkung der Hitze und des Sulfates immer härter wird, so dass die ganze Sohle zu einer festen Masse zusammenbackt, welche dem Angriffe der Beschickungsmaterialien vollkommenen Widerstand bietet. Die Heizung geschieht in beliebiger Weise, jedoch natürlich in der Art, dass keine russende Flamme entsteht, welche die Condensatoren verstopfen würde. Neuerdings bewirkt Mactear dieselbe durch 4 Wilson'sche Gasgeneratoren, zwischen welche und dem Ofen ein eiserner Ueberhitzungsapparat *H* eingeschaltet wird.

Das Verfahren der Darstellung von Sulfat (und Salzsäure) nach dem Verfahren von Hargreaves und Robinson ist seit 1872 bekannt[1]). Es besteht in der directen Wirkung von Schwefligsäure (Röstgase), Sauerstoff (der Luft) und Wasserdampf auf Chlornatrium:

$$SO_2 + O + H_2O + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Das Chlornatrium wird angefeuchtet, zu backsteinförmigen Kuchen gepresst und getrocknet. Nach Angabe der Rhenania macht es in der Sulfatfabrikation nach Hargreaves Schwierigkeiten, gewisse Steinsalzsorten mit Schwefligsäure und Wasserdampf zu zersetzen. Wahrscheinlich sind die aus gewissen Sorten Steinsalz geformten Kuchen zu hart und undurchdringlich, so dass die Gase schwer bis in's Innere eindringen können und ein Kern von Salz im Innern der Sulfatkuchen zurückbleibt. Dieser Uebel-

1) J. 1875, 384; 1876, 365; 1878, 370; 1882, 330. Vgl. besonders Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., S. 220.

stand wird vermieden, wenn dem Salz fein zertheilte brennbare Stoffe, wie Stein-, Braun-, Holzkohle, Stroh, Torf oder Sägespäne beigemengt werden und aus diesem Gemenge in üblicher Weise die Herstellung der Kuchen bewerkstelligt wird. Bei der hohen Temperatur im Innern der eisernen Cylinder verbrennen die beigemengten Kohlenverbindungen und machen die Kuchen porös und für die Zersetzung durch Gase tauglicher (J. 1894). Die Salzstücke kommen in etwa 3 m weite Eisencylinder auf ein Gitter, welches sich in der Nähe des Bodens befindet. Dann führt man ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäure, 2 Vol. Wasserdampf und so viel Luft, dass deren Sauerstoff 1 Vol. entspricht, unterhalb des Eisengitters ein; durch die Reactionswärme wird die Temperatur auf dem erforderlichen Stande erhalten, so dass besondere Heizung beim ununterbrochenen Betrieb nicht erforderlich ist. Die gasförmige Salzsäure wird zur Absorption geführt (S. 500). Es werden in der Regel acht Cylinder so hintereinander geschaltet, dass das Gasgemisch in das fast fertige Salz eingeführt und aus dem frisch gefüllten Cylinder zur Condensation geht. — In England ist der Hargreavesprocess mehrfach in Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Oesterreich gar nicht, während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg und in Rheinau eingeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass sie weniger Reparaturen verursacht als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. In der Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die getrennte Fabrikation, und bringt den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Man ist gezwungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man weniger fabriciren und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte (J. 1896).

Schwefelsaures Natrium dient zur Herstellung von Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren, von Glas und Ultramarin. Krystallisirt: $Na_2SO_4 . 10H_2O$ unter der Bezeichnung Glaubersalz als Arzneimittel.

Soda [1]). In der Natur findet sich die Soda als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der zu Karlsbad [2]), ferner als Auswitterung an vulkanischen Gesteinen, sowie als Trona bes. $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2 H_2O$, im Wasser der sog. Natronseen in Aegypten (J. 1892, 331), Centralafrika, den Ebenen längs des Kaspischen und Schwarzen Meeres, in Indien, Californien (so der *Owen Lake*, J. 1893, 396), Wyoming, Mexiko (J. 1898, 339) und mehreren südamerikanischen Staaten. In der grossen ungarischen Ebene wittert in der heissen Jahreszeit kohlensaures Natrium als krystallinische Salzdecke, rohe Soda oder Székso aus, welche eingesammelt und in den Handel gebracht wurde. Die ägyptische Soda führt den Namen Trona (daher der Name Natron). In Columbia gewinnt man Soda, Urao genannt, aus einem See in einem kleinen Thale *La Lagunilla* genannt. In der heissen Jahreszeit krystallisirt die Urao aus dem Wasser, welches von Tauchern von dem Boden des 3 m tiefen Salzsees heraufgeholt wird. In der argentinischen Republik (Provinz Catamarca) kommt Soda in grosser Menge vor und heisst dort Ccollpa. In jüngster Zeit soll ein Lager von natürlicher Soda in Virginien aufgefunden sein.

Versuche von Tanatar ergaben, dass Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat immer entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaction dadurch verhindert wird, dass Gyps aus der Lösung auskrystallisirt, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche des Bodens efflorescirt (J. 1896).

Aus Pflanzen stammende Soda (Sodaasche). Ausser den im Meere selbst wachsenden Fucusarten sind es besonders die Gattungen *Statice*, *Chenopodium*, *Mesembryanthemum*, *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia* u. s. w.), welche zur Herstellung von Soda verwendet und dazu in gewissen Gegenden cultivirt werden bez. wurden. Diese Pflanzen werden abgemäht, die

1) Vgl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig, 1866; G. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl. (Braunschweig, 1893 bis 1896).

2) Die Karlsbader Quellen fördern jährlich gegen 7000 t kohlensaures Natrium und 10 000 t schwefelsaures Natrium zu Tage. Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig, 1878) S. 387.

Fucusarten zur Ebbezeit ans Land gebracht und am Strande getrocknet, darauf in Gruben zu Asche verbrannt. Die erhaltene Sodaasche enthält 3 bis 30 Proc. Natriumcarbonat. Man reinigt sie durch Auslaugen und Abdampfen der Lauge. Man unterscheidet:

a) Barilla, Soda von Alicante, Malaga, Cartagena, den canarischen Inseln; man gewinnt sie aus der Barilla *(Salsola soda)*, welche an der spanischen Küste angebaut wird. Sie enthält 25 bis 30 Proc. Natriumcarbonat.

b) Salicor oder Soda von Narbonne, durch Verbrennen von *Salicornia annua*, welche Pflanze man aussäet und nach der Samenentwickelung erntet; enthält etwa 14 Proc. Natriumcarbonat.

c) Blanquette oder Soda von Aigues-mortes, aus den zwischen Aigues-mortes und Frontignan vorkommenden Strandpflanzen: *Salicornia europaea*, *Salsola Kali*, *Statice limonium*, *Artiplex portulacoides* u. a. dargestellt, enthält nur 3 bis 8 Proc. Natriumcarbonat.

d) Der Blanquette-Soda ähnlich ist die im südlichen Russland gebrauchte Araxessoda, welche in Armenien auf der Araxeshochebene dargestellt wird.

e) Noch geringer ist die Vareksoda (Tangsoda), welche in der Normandie und der Bretagne aus Tangen, besonders dem Blasentang *(goömon, fucus vesiculosus)* bereitet wird.

f) Ziemlich gleichwerthig ist der Kelp, den man an den westlichen Küsten Grossbritanniens (in Schottland, Irland und auf den Orkneyinseln) aus Salsola- und Tangarten *(Fucus serratus* und *F. nodosus*, ferner *Laminaria digitata)*, auf der Insel Jersey auch aus Seegras *(Zostera marina)* darstellt (S. 458).

g) Die aus der Zuckerrübe stammende Soda wird bei der Verarbeitung der Schlempekohle der Rübenmelassebrennereien neben Potasche erhalten (vgl. S. 458).

Leblanc'sches Sodaverfahren. Nach Leblanc[1]) werden 100 Th. schwefelsaures Natrium, 100 Th. Kalkstein und 50 Th. Kohle geschmolzen; die Schmelze wird ausgelaugt, die Lösung liefert beim Eindampfen Soda. Jetzt schwankt in zehn verschiedenen Fabriken der auf 100 Th. Sulfat angewendete kohlensaure Kalk zwischen 90 bis 121 Th., die Kohle zwischen 40 und 75 Th. Der natürliche kohlensaure Kalk wird in einigen Fabriken zum Theil durch den Kalk der ausgelaugten und entschwefelten Sodarückstände ersetzt.

Man verwende die Stoffe in Stücken, damit die Sodablöcke porös genug sind, um das Auslaugen zu erleichtern. Zum Schmelzen wird meist ein Flammofen mit zwei Herden verwendet. Auf dem weniger heissen Herd wird das Gemenge vorgewärmt, auf dem der Feuerung zunächst liegenden unter Umrühren geschmolzen. Sobald Flämmchen erscheinen, wird die Masse durch die Arbeitsöffnungen aus dem Ofen in Blechkästen gekrückt, in welchen sie erkaltet.

Verf.[2]) untersuchte die Temperatur der Sodaschmelze und die Zusammensetzung der aus Sodaöfen entwickelten Gase. Er fand u. A.:

---

1) Der geringe Gehalt der französischen Sodaaschen an kohlensaurem Natrium versetzte Frankreich lange Jahre hindurch in eine grosse Abhängigkeit von Spanien. Alle die zahlreichen Verfahren, welche von den französischen Chemikern ausfindig gemacht wurden, aus dem Kochsalze eine der Barilla gleichkommende Soda zu liefern, führten zu keinem Resultate und grosse und verlockende Preise, welche die Pariser Akademie der Wissenschaften für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, wurden nicht errungen. Nach wie vor gingen von Frankreich aus jährlich 20 bis 30 Millionen Franken für Soda nach Spanien. Als in Folge der Revolutionskriege die Einfuhr von Soda und Potasche gehemmt war und alle Potasche, die Frankreich selbst erzeugte, sofort von den Salpetersiedern und Pulverfabrikanten verbraucht wurde, forderte der Wohlfahrtsausschuss im Jahre 1793, dass ihm über alle Sodafabriken die genauesten Angaben mitzutheilen seien. Der Fabrikant Leblanc war unter den Ersten, welche diesem Aufrufe Folge leisteten, und die Grundsätze, nach denen er im Begriff stand, eine Sodafabrik zu errichten, der allgemeinen Benutzung überliess. Sein Verfahren ist bis zum Aufkommen des Ammoniakverfahrens fast ausschliesslich angewendet.

2) J. 1877, 298; 1880, 231 u. 274. — Nach Lechatelier schmilzt Natriumcarbonat bei 810°, Natriumsulfat bei 867° (J. 1887, 612).

	Kohlensäure Proc.	Sauerstoff Proc.	Temperatur
10 Minuten nach der Beschickung . .	—	—	713°
20 „ „ „ „ . .	15,7	5,3	—
40 „ „ „ „ . .	18,1	3,3	779°
55 „ „ „ „ . .	—	—	874°
70 „ „ „ „ und kurz vor dem Ziehen der Schmelze .	15,8	6,1	932°

150 k Sulfat, 160 k Kalkstein und 60 k Reductionskohle gaben 240 k Rohschmelze unter Aufwand von 96 k Deisterkohle für die Feuerung. Bei Verwendung von westfälischer Kohle waren nur 42 k Feuerungskohle erforderlich und der Kohlensäuregehalt der Gase stieg auf 28 Proc.

Beim Ofen mit Drehherd[1]) wird der Herd des Ofens von einem Cylinder gebildet, welcher um seine Achse gedreht werden kann. Das Gemenge von Sulfat, Kalkstein und Kohle kommt in den mit feuerfesten Steinen ausgekleideten eisernen Cylinder, durch welchen eine kräftige Flamme geführt wird. Wenn die Masse im Cylinder in Fluss geräth, was nach etwa einer Stunde der Fall ist, wird der Cylinder in Drehung versetzt, so dass er in je 3 Minuten sich einmal umdreht, bis die Schmelze fertig ist.

Der grösste bis jetzt gebaute „Revolverofen" wurde für die Widnes Alkali Comp. in Widnes gebaut und verrichtet die Arbeit von 18 Handöfen, bedeckt aber nur den Raum von drei derselben; der Drehapparat liefert täglich 80 bis 90 t Rohsoda. Die Feuerung bedeckt eine Fläche von 5,1 m × 3,1 m und erfordert stündlich 1,27 t Kohle. Der eigentliche Drehcylinder (Revolver) besteht aus einem schmiedeisernen, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Cylinder, welcher mit zwei Stahltragringen versehen ist. Die Tragringe ruhen auf vier kleinen Rädchen. Der Revolver wird durch eine Zahnradübersetzung durch zwei danebenstehende kleine gekuppelte Dampfmaschinen in Bewegung gesetzt. Ueber denselben befinden sich die Fülltrichter, hinter denselben Abdampfpfannen zur Verwerthung der Abhitze.

Sodabildung. Während des Sodabildungsprocesses im Sodaofen geht der vorhandene Kohlenstoff in Kohlensäure über:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \text{ und}$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Während der Operation der Sodabildung und namentlich gegen das Ende derselben entwickelt sich aber aus dem schmelzenden Gemenge Kohlenoxyd und verbrennt mit blauer Flamme; die Gasentwickelung dauert selbst noch fort, nachdem die Schmelze aus dem Ofen gezogen worden ist. Die Bildung des Kohlenoxydes ist wichtig, weil dessen Auftreten wahrnehmen lässt, wenn die Hitze hinlänglich hoch und die Hauptreaction beendigt ist. Durch die Untersuchungen Unger's ist es ausser Zweifel, dass bei der Reduction des Sulfates durch Kohle sich nur Kohlensäure und kein Kohlenoxyd entwickelt. Das Kohlenoxyd bildet sich also nicht während der Reduction des Sulfates, sondern ist das Resultat der Einwirkung der Kohle auf die überschüssig angewendete Kreide oder den Kalkstein. Die Reduction des Calciumcarbonates durch Kohle findet erst bei weit höherer Temperatur statt als die Reduction des Sulfates; sie erfolgt auf die letztere, d. h. nach Beendigung der Hauptreduction. Das Natriumcarbonat ist dann fertig gebildet (vgl. J. 1880, 276). Man hat demnach drei Abschnitte in dem Sodabildungsprocesse zu unterscheiden: zuerst findet Reduction des Sulfates unter Entwickelung von Kohlensäure statt: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$; hierauf geht die doppelte Zersetzung zwischen dem entstandenen Schwefelnatrium und dem Calciumcarbonat vor sich: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$; dann findet theilweise (und durch das Erkalten der Masse aufgehaltene) Reduction des überschüssig ange-

1) J. 1875, 372; 1877, 295; 1880, 275; 1887, 529; Lunge: Sodaindustrie, 2. Aufl.

wendeten Calciumcarbonates durch die Kohle statt ($2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO$). Beim Auslaugen gibt der entstandene Aetzkalk zur Bildung von Aetznatron Veranlassung.

Die Theorie verlangt mithin auf 100 Th. Sulfat nur gegen 20 Th. Kohle. Der übliche Zusatz von überschüssigem Kohlenstoff gewährt aber in zweifacher Beziehung Vortheil, nämlich einmal als Ersatz für denjenigen, welcher im Laufe der Operation in Folge unvollkommener Mischung einen Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt hat; das andere Mal erlaubt der Zusatz genau den Zeitpunkt wahrzunehmen, wo die Reaction beendigt ist, da die Schmelze der Einwirkung der Ofenhitze entzogen werden muss, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd begonnen und bevor sie aufgehört hat.

Rohsoda hat annähernd folgende Zusammensetzung (vgl. S. 471):

Natriumcarbonat	45 Proc.
Schwefelcalcium	30
Aetzkalk	10
Calciumcarbonat	5
Fremde Stoffe	10

Zuweilen bilden sich in der Rohsoda Krystalle eines Schwefelcalcium-Thonerde-Kalksilicates: $2CaS.6Ca_3SiO_5.Al_2SiO_5$, sowie des Silicates $Ca_3Si_2O_7$. Etwa 5 Proc. des Natriums bilden unlösliche Verbindungen (vgl. J. 1887, 530).

Rohsoda wird namentlich in England ohne weitere Behandlung zur Seifenfabrikation, in der Bleicherei und zur Fabrikation von Flaschenglas verwendet.

Ueberführung der Rohsoda in gereinigte Soda durch Auslaugen und durch Abdampfen. Die erstarrten Blöcke von Rohsoda setzt man vor dem Auslaugen gewöhnlich einige Tage lang der Luft aus, nicht nur um sie vollständig erkalten zu lassen, sondern auch, damit sie etwas zerfallen, wodurch die spätere Behandlung erleichtert wird.

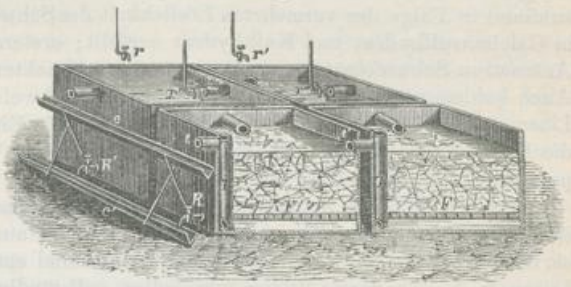
Wie J. Kolb gefunden hat, ändert das Aussetzen der Rohsoda an vollkommen trockene Luft deren Beschaffenheit nicht merklich; es kann dieselbe, wenn sie verbrannt ist, d. h. Schwefelnatrium enthält, sogar verbessern, indem das Schwefelnatrium in thioschwefelsaures Natron übergeht. Bei 100° scheint trockene Luft ebenfalls ohne Wirkung auf die Rohsoda zu sein; wenn aber die Temperatur Glühhitze erreicht, so verwandelt sich das Schwefelcalcium in schwefelsauren Kalk, welcher den Titre der Soda verringert, indem er beim Auslaugen sich mit kohlensaurem Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron zersetzt. — Nach Pelouze beginnt die Verringerung des Titre schon zwischen 200 und 300° merklich zu werden. Es ist daher zu empfehlen, die Abkühlung der Soda nach dem Herausnehmen aus dem Ofen bei möglichstem Abschluss der Luft in dicht verschlossenen Wagen stattfinden zu lassen.

An feuchter Luft entwickelt sich durch Zersetzung des in der Rohsoda enthaltenen Cyannatriums Ammoniak, und der Kalk geht in Hydrat über; in Folge der Ausdehnung desselben fällt der Sodaklumpen in Stücke. Das Kalkhydrat geht langsam in Calciumcarbonat über, welches eine Verringerung des Gehaltes der Lauge an Aetznatron zur Folge hat. Zugleich oxydirt sich das Schwefelnatrium (dessen Gegenwart immer durch rothe Flecken angezeigt wird) und geht in Natriumthiosulfat über. Dieser günstige Einfluss wird durch die Oxydation des Schwefelcalciums aufgewogen, so dass feuchte Luft, ebenso wie trockene Luft, nur bei unverbrannter Soda günstig wirkt. Wenn sie auch die Causticität einer gut bereiteten Soda vermindert, so geschieht dies doch nur zum Nachtheil ihres Alkaligehaltes, den sie zugleich und ebenso rasch verringert. Die Einwirkung der Luft darf daher im Allgemeinen nur so lange dauern als nöthig ist, damit der Kalk zum Theil in Hydrat übergeht, welcher die Zertheilung der Rohsoda erleichtert. Die auf das Zerfallen derselben zu verwendende Zeit kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und dem Gehalte der Soda an freiem Kalk von 3 bis 6 Tagen dauern.

Der sog. Shanks'sche (richtiger Buff-Dunlop'sche) Auslaugeapparat benutzt die Thatsache, dass eine Lösung um so schwerer wird, je mehr Salz sie gelöst enthält, und dass einer Flüssigkeitssäule einer schwachen Lauge von einer gewissen

Höhe durch eine minder hohe Flüssigkeitssäule einer stärkeren Lauge das Gleichgewicht gehalten wird. Nach diesem Grundsatze stehen die Bottiche in der Zahl von 4 bis 8 (Fig. 403) in einer Reihe wagrecht neben einander; durch dieselben läuft Wasser, welches, indess es die Bottiche durchströmt, die Soda auslaugt und dadurch von Bottich zu Bottich dichter wird; der Stand der Flüssigkeit sinkt von Bottich zu Bottich, von dem ersten an, der reines Wasser enthält, bis zu dem letzten, von welchem gesättigte Sodalauge abläuft. Die Bottiche sind mit einem falschen Boden *F* aus gelochtem Blech versehen. Vom Boden eines jeden Bottichs geht ein Rohr *T*, welches an beiden Seiten offen ist und dessen untere Oeffnung diagonal geschnitten ist, bis an die Oberfläche und trägt seitlich ein kurzes Rohr *t*, welches, wie aus der Zeichnung hervorgeht, einen Bottich mit dem andern verbindet. Durch die mit Hähnen versehenen Wasserleitungsrohre *r* kann jeder Bottich mit Wasser versehen werden. Durch die am Boden der Bottiche befindlichen Hähne *R* kann die Lauge in die Rinne *c'* geleitet werden. Vier Waschungen sind in der Regel genügend. Der eine Bottich enthält also Rohsoda, welche bereits 3 Waschungen durchgemacht hat, und daher nur geringe Mengen löslicher Salze enthält. Dieser Bottich (I) erhält demnach Aussüsswasser, welches dann, nachdem es der Soda alles Lösliche entzogen, in den Bottich (II) gelangt, dessen Soda erst zweimal ausgewaschen worden war; hierauf geht die Lauge in den Bottich (III), dessen Inhalt erst ein einziges Mal mit Wasser in Berührung gewesen war, und endlich in den mit frischer Rohsoda beschickten Bottich (IV). Von da aus läuft die Lauge nach dem Sammelbehälter. Der Bottich (I) wird mit Rohsoda versehen; man ändert durch die in die Oeffnungen der Blechrohre gebrachten Zapfen den Weg der Lauge in der erforderlichen Weise ab. Da die Bottiche abwechselnd gefüllt und entleert werden, so enthält derjenige, der zuletzt beschickt wurde, auch die reichhaltigste Masse und die gesättigtste Flüssigkeit, die am dichtesten ist und deshalb am tiefsten steht; folglich ist dieser Bottich bis zur neuen Reihenfolge der Austrittsbottich, aus welchem man die gesättigte Lauge gewinnt. Andererseits enthält der Bottich, in welchem in diesem Augenblicke die erschöpfteste Masse sich befindet, die schwächste Lauge und diese folglich im höchsten Stande. Dieser Bottich bildet das Eintrittsgefäss für das reine Wasser. Sobald die Beschickung in diesem Bottich völlig erschöpft ist, entfernt man sie und ersetzt sie durch neue Beschickung; durch Oeffnen einer Reihe von Hähnen wird dieser Bottich in den Austrittsbottich übergeführt. Zugleich leitet man den Strom kaltes Wasser in den benachbarten Bottich u. s. w. Je mehr Bottiche eine Reihe enthält, um so eher lässt sich eine bestimmte Menge Rohsoda in einer gegebenen Zeit erschöpfen. Es genügt, dass die ablaufende Lauge eine Dichte von 1,27 bis 1,286 habe, was einem Gehalt von ungefähr 13,5 Proc. vom Gewichte der Flüssigkeit entspricht.

Fig. 403.



Die Zusammensetzung der durch Auslaugen der Rohsoda gewonnenen Lauge ist von der Beschaffenheit der Rohsoda, von der Dauer der Einwirkung der Luft und des Wassers und der dabei angewandten Temperatur abhängig. Trockene Rohsoda enthält kein Aetznatron, dessen Gegenwart in der Lauge rührt nur von der Einwirkung

des Kalkes auf das Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser her. Die Menge des Schwefelnatriums in der Lauge ist nur von der Art des Auslaugens abhängig. Meistens ist es Natriummonosulfuret, welches in der Lauge enthalten ist, Polysulfuret würde durch das zugleich vorhandene Aetznatron in Monosulfuret verwandelt werden. Die Menge des Wassers, welche man zum Auslaugen der Rohsoda anwendet, ist ohne Einfluss auf die Causticität der Lauge, während die Schwefelnatriummenge mit der Wassermenge, der Digestionsdauer, der Temperatur- und Concentrationszunahme gleichfalls zunimmt in Folge der vermehrten Löslichkeit des Schwefelcalciums, welches mit Wasser in Calciumsulfhydrat und Kalkhydrat zerfällt; erstere Verbindung gibt dann mit dem Aetznatron Schwefelnatrium und zwar um so leichter, je concentrirter die Lauge ist. Auch kohlensaures Natrium setzt sich mit dem Schwefelcalcium um: je verdünnter die Lösung, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung war. Man soll daher die Rohsoda rasch auslaugen, dabei möglichst wenig Wasser anwenden und die Temperatur so niedrig wie möglich halten.

Eisen können Sodalaugen enthalten als Eisensulfid, Eisencarbonat, Eisensäure und Ferrocyannatrium. Eisensulfid wird nur dann in Lösungen von Natriumcarbonat vorkommen, wenn dieselben Natriumsulfid enthalten; es setzt sich aus solchen Lösungen bei längerem Stehen von selbst vollständig ab. Als Eisencarbonat kommt das Eisen vor in Lösungen, welche entweder durch Oxydation oder durch Entschwefelung mittels eines Metalloxydes, z. B. Zinkoxyd, von Schwefelnatrium befreit und nachher mit Kohlensäure behandelt worden sind. Eine Bicarbonat enthaltende Lösung von kohlensaurem Natrium löst Eisenoxyd in beträchtlicher Menge. Die Lösung ist farblos und setzt das Eisen auch nach langer Zeit nicht ab. Zusatz von Aetznatron entfernt sofort das Eisen aus einer solchen Lösung. Als Eisensäure kommt das Eisen bisweilen in geschmolzenem Aetznatron vor. Dies ist aber nur bei fehlerhafter Arbeit möglich. In Rohsodalaugen, wie sie aus der Laugerei kommen, kann nur Eisensulfid und Ferrocyannatrium vorhanden sein. —

Die Verwerthung der Sodarückstände wird S. 474 besprochen.

Reinigen und Abdampfen der Lauge. Die durch Absetzenlassen in den Klärbehältern von allen schwebenden Theilchen befreite Rohlauge enthält wesentlich Natriumcarbonat und Aetznatron, ausserdem Kochsalz und andere Natriumsalze in geringer Menge. Beachtenswerth ist die Gegenwart von Schwefeleisen-Schwefelnatrium in der Rohlauge, welches die Ursache der Färbung des Sodasalzes beim Eindampfen ist. Um die Ausscheidung dieser störenden Eisenverbindung zu befördern, lässt man die Laugen in den Klärbehältern längere Zeit verweilen, damit sich das Schwefeleisen absetzt.

Zur Zersetzung des Ferrocyannatriums erhitzen Hurter und Carey die Laugen in einem Schlangenrohre auf 180°. Erhitzt man nämlich eine Lösung Natriumthiosulfat mit Ferrocyankalium im geschlossenen Rohr auf 180°, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt. Es scheidet sich ein grünlich grauer Niederschlag ab, welcher die Zusammensetzung $KFeCy_3$ hat. Der Rest, genau die Hälfte des Cyans, findet sich als Sulfocyankalium in Lösung. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt: $K_4FeCy_6 + 3Na_2S_2O_3 = KFeCy_3 + 3KCyS + 3Na_2SO_3$. Enthält aber die Lösung kohlensaures Natron, so zersetzt sich das Ferrocyan vollständig, indem das Eisen als Oxydul sich ausscheidet, nach folgender Gleichung: $Na_4FeCy_6 + 6Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 6NaCyS + 6Na_2SO_3 + 2NaHCO_3 + FeO$. Ferner spaltet sich ein Theil des Cyans in Ammoniak und Ameisensäure bez. ameisensaures Natrium so, dass die Gleichung, welche die in den Laugen vorgehende Reaction am genauesten darstellt, die folgende ist: $Na_4FeCy_6 + 5Na_2S_2O_3 + 2NaCO_3 + 3H_2O = 5NaCyS + 5Na_2SO_3 + NaCHO_2 + NH_3 + 2NaHCO_3 + FeO$ (J. 1880, 285).

Wenn nach Hawliczek (J. 1889, 419) Ferrocyanide, Cyanate oder Sulfocyanide der Alkalien, ohne den Dissociationspunkt des Ammoniaks zu überschreiten, bei genügend hoher Temperatur mit Wasserdampf behandelt werden, so zersetzen sich die Cyanogenverbindungen

in Ammoniak, welches abdestillirt, und kohlensaures Alkali, welches zurückbleibt, nach folgender Gleichung:

$$Na_4FeCy_6 + 10H_2O = 2Na_2CO_3 + 6NH_3 + 4CO + H_2 + Fe.$$

Das Sulfid kann auch durch Oxydation beseitigt werden, wie es in England nach dem Verfahren von Gossage mit Hilfe der atmosphärischen Luft geschieht. Pauli beschleunigt die Oxydation der Schwefelverbindungen in den Rohsodalaugen durch Zusatz von wenig Manganoxyd, Parnell entschwefelt mit Zink bez. Zinkoxyd (J. 1880, 277).

Man dampft die Lauge bis zu einem gewissen Grade ein; aus der übersättigten und siedenden Flüssigkeit scheidet sich nun das kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver (Sodasalz oder Sodamehl) mit 1 Mol. Wasser ($Na_2CO_3 + H_2O$) aus. In dem Maasse, als die Ausscheidung erfolgt, zieht man es heraus (soggt es). Während des Verdampfens und Soggens fliessen immer neue Mengen Laugen aus den höher stehenden Pfannen zu, so lange als noch ein genügend reines Salz erhalten wird. Die Mutterlauge (Rothlauge) enthält vorzugsweise Aetznatron und Schwefelnatrium, weil deren reichliches Vorhandensein das Lösungsvermögen der Lauge für die Salze fast ganz aufhebt. Die ausgesoggte und durch Abtropfenlassen oder durch Schleudern von der Mutterlauge so viel als möglich befreite Soda wird auf dem Herde eines Flammofens unter Umrühren ausgetrocknet und calcinirt, um das Schwefelnatrium der anhängenden Mutterlauge zu oxydiren und ein völlig weisses Product, die calcinirte Soda zu erhalten.

Die verschiedenen Sorten des Handels können dadurch erhalten werden, dass man das während des Eindampfens der Lauge sich ausscheidende Salz nach der Zeitdauer des Verdampfens in verschiedene Klassen theilt. Das zuerst erhaltene Salz (der erste Ausschlag) liefert die beste Sorte; beim weiteren Verdampfen wird das Salz, wie gesagt, immer weniger rein, und es liegt in der Hand des Sodafabrikanten, wie viele Sorten er darstellen will. Eine Soda, welche 90 Proc. alkalisches Natron enthält, heisst 90grädige Soda; eine Soda von 70 Proc. Gehalt an alkalischem Natron wird 70grädig genannt. Das Uebrige ist Sulfat und Kochsalz, neben einer kleinen Menge von Sulfit, das bei dem Calciniren entstanden ist. Kleinkrystallinische Soda erhält man durch Rühren der Lösung (J. 1899, 399).

Nach K. W. Jurisch (J. 1880, 278) sind in der Fabrik von J. Muspratt in Widnes eine Reihe von Rohsodaproben untersucht worden, und zwar aus dem Revolverofen im Juli 1874 (I), dem Handofen im November 1874 (II), einem Revolverofen im April 1876 (III) der eigenen Fabrik und im Februar 1876 aus einem gleichen Ofen der Fabrik von Ch. Tennant in St. Rollox (IV):

	I	II	III	IV
Na_2CO_3	41,592	41,760	46,154	45,280
NaCl	1,205	1,386	0,673	1,740
Na_2SO_4	1,213	2,264	0,353	1,505
Na_2SO_3	0,145	0,534	—	—
$Na_2S_2O_3$	—	0,315	0,593	1,135
SiO_2	2,375	4,090	2,680	3,120
Al_2O_3	1,080	1,503	0,785	1,021
Fe_2O_3	0,877	1,107	1,015	0,724
$CaCO_3$	11,616	6,636	9,686	5,114
CaO	5,689	5,816	1,695	1,328
CaS	29,783	31,938	33,615	30,985
MgO	—	0,303	0,404	0,295
Kohle	4,425	3,260	3,500	7,370

Die angewendeten Mischungsverhältnisse (vgl. S. 467) waren folgende:

	I	II	III	IV
Sulfat	100	100	100	100
Kalkstein	106	109	78	73
Kohle mit 10 Proc. Asche	55	56	47,5	41
Mactear's Kalk (J. 1879, 310)	—	—	7,3	7

Während der Monate December 1879, Januar, Februar und März 1880 wurden von den täglichen Revolver-Rohsodalaugen Proben genommen und deren Mischung jede Woche analysirt. Dabei enthielt 1 *l* in g:

	Mittel	Höchste vorgekommene Zahl	Niedrigste vorgekommene Zahl
Gesammt Na_2O	187,980	198,380	168,950
Na_2O als Na_2CO_3	147,930	161,180	131,750
NaO_2 als NaOH	40,050	47,740	37,200
Na_2CO_3	252,910	275,560	225,250
NaOH	51,680	61,600	48,000
NaCl	10,682	15,503	6,274
Na_2SO_4	2,793	3,755	1,944
Na_2SO_3	0,291	0,543	0,150
$Na_2S_2O_3$	1,327	2,080	0,980
Na_2S	4,149	5,043	2,925
Na_4FeCy_6	0,768	1,050	0,510
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	4,656	5,630	3,850

Ausserdem wurden im Februar 1880 täglich Proben der rothen Lauge (II), der oxydirten rothen Lauge (III) und der causticirten rothen Lauge (IV) genommen und am Ende des Monats analysirt. Im Vergleich mit dem Mittel aus den Februar-Analysen der Revolver-Rohsodalaugen (I) enthielt 1 *l* in g:

	I	II	III	IV
Gesammt Na_2O	191,270	189,630	158,800	116,850
Na_2O als Na_2CO_3	149,270	106,300	81,430	14,440
Na_2O als NaOH	42,010	83,330	77,380	102,410
Na_2CO_3	255,200	181,790	139,220	24,690
NaOH	54,200	107,520	99,840	132,140
NaCl	9,719	26,413	19,481	12,650
Na_2SO_4	2,953	11,809	9,143	7,204
Na_2SO_3	0,306	5,603	1,126	2,396
$Na_2S_2O_3$	1,437	6,085	9,693	2,948
Na_2S	4,188	8,424	1,262	2,507
Na_4FeCy_6	0,710	2,280	1,500	0,280
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	5,118	6,700	4,610	0,960
Spec. Gewicht	1,279	1,290	1,235	1,170

Die von den Revolversalzen abtropfende rothe Lauge (II) ist durch condensirten Dampf etwas verdünnt, mit welchem die Salze zur besseren Reinigung behandelt werden. Die Oxydation der rothen Lauge geschah durch Einblasen von Luft mittels eines Körting'schen Gebläses unter Mitanwendung von Weldon-Schlamm, die Causticirung nach Parnell (J. 1879, 324) bei 3 Atmosphären Druck. Die Analysen bestätigen, dass fast alle Verunreinigungen der Rohsodalauge in die rothe Lauge übergehen, dass beim Oxydiren derselben das Schwefelnatrium in dithionigsaures Natrium sich umwandelt und dass beim Causticiren nach Parnell letzteres theilweise wieder Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium bildet. Hierbei schlägt der Kalk auch Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, anscheinend auch etwas Cyan, mit nieder.

Es werden von Jurisch ferner mitgetheilt das Mittel (II), sowie die höchsten (III) und niedrigsten (IV) Werthe aus 20 täglichen Analysen, September 1879, von Revolversoda nach Pechiney (J. 1879, 309) der Runcorn Soap and Alkali Company in Runcorn, bezogen auf 100 Th. Gesammtnatron, welches als Na_2CO_3 und NaOH zugegen ist und zum Vergleich aus der Muspratt'schen Fabrik die Analyse eines 16tägigen Durchschnittsmusters der Rohsodalaugen von Handöfen, März 1880 (V), sowie das Mittel der Januar-Analysen der Revolver-Rohsodalauge (I):

	I	II	III	IV	V
Na_2O als NaOH	21,290	13,320	15,160	8,500	33,570
NaCl	5,930	—	—	—	7,279
Na_2SO_4	1,720	4,142	5,400	2,800	6,042
Na_2SO_3	0,164	—	—	—	0,383
$Na_2S_2O_3$	0,666	1,486	1,630	1,200	1,081
Na_2S	2,053	1,433	1,820	0,930	1,359
Na_4FeCy_6	0,358	0,216	0,348	0,174	0,150
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	2,373	—	—	—	2,730

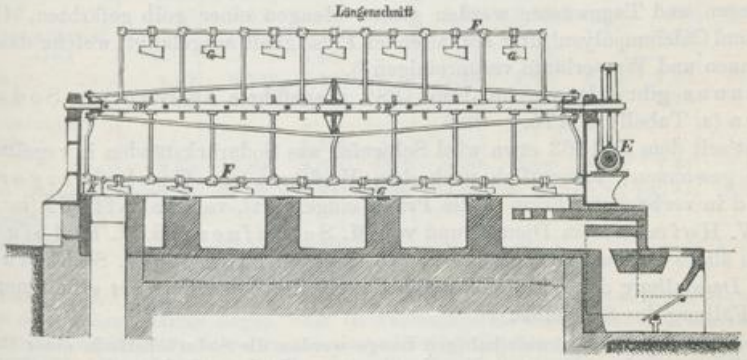
Wird die Rohsodalauge ohne Weiteres bis zur Trockene verdampft, so dass keine Mutterlauge bleibt, so bedient man sich oft eines Flammofens. Man stampft zuerst auf der Ofensohle eine dicke Lage Sodasalz fest, damit die einzudampfende Lauge nicht mit den Backsteinen in Berührung kommt. Sobald der Ofen dunkle Rothglühhitze angenommen, lässt man die bis auf 33° abgedampfte Lauge in den Ofen fliessen. Durch Umrühren mit eisernen Krücken erhält man das Salz pulverig. Sobald eine genügende Menge Salz erhalten worden ist, hemmt man das Nachfliessen der Lauge und zieht das trockene Salz aus dem Ofen.

J. Brown erhielt bei der Analyse von Sodasalz, durch Eindampfen der Rohlauge erhalten:

	I	II
Natriumbicarbonat	68,907	65,513
Natriumhydrat	14,433	16,072
Natriumsulfit	7,018	7,812
Natriumthiosulfat	2,231	2,134
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natriumaluminat	1,016	1,232
Natriumsilicat	1,030	0,800
Unlösliche Substanz	0,814	0,974
	100,000	100,000

Beim Verwenden von oberschlägigem Feuer beim Eindampfen der Lauge wird ein Theil der in den Rauchgasen enthaltenen Schwefligsäure von der Sodalauge aufgenommen, so dass die Soda minderwerthig wird (vgl. J. 1885, 242). — In der Fabrik Rhenania und in Saarau wird nun auf Vorschlag von Thelen das Abdampfen der Sodalaugen in einer halbrunden Pfanne von 1 m Radius und 7 m Länge ausgeführt. An der durch Schnecke *E* (Fig. 404 u. 405) bewegten Welle *W* sind Stangen *F* befestigt, welche freihängende, schrägstehende Schaufeln *G* tragen.

Fig. 404.

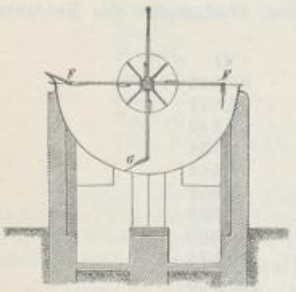


Dieselben berühren beim Durchgange durch die Lauge den Boden der Pfanne und bewirken ein Fortschieben des Salzes gegen das Ende hin, wo sie durch eine Schaufel nach Aussen geschoben werden, um in einem ähnlichen Trockenapparate getrocknet zu werden (J. 1878, 375; 1880, 293).

Behufs der Darstellung von krystallisirter Soda oder Sodakrystallen, $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (mit 63 Proc. Wasser) löst man die calcinirte Soda im heissen Wasser bis zur Sättigung, klärt die Flüssigkeit durch Absetzenlassen und lässt sie in eisernen Gefässen bis zum Erkalten stehen, wo die Soda in grossen Krystallen sich absetzt. Nach dem Abtropfenlassen zerschlägt man die Masse und lässt sie in einer bis auf 15 bis 18° erwärmten Trockenkammer trocknen. (Vgl. S. 488.)

Soda- und Natronschmelzkessel sollen von anderem Eisen hergestellt werden als Sulfatschalen. Grosse Säurefestigkeit erfordert einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoffe, sowie einen geringen Graphitgehalt; grosse Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien verlangt umgekehrt einen hohen Gehalt an Graphit und einen thunlichst niedrigen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff. Im ersteren Falle muss das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im zweiten Falle viel Silicium und möglichst wenig Mangan halten. Man kann also aus derselben Eisenmischung entweder nur gute Sulfatschalen und schlechte Sodakessel oder schlechte Sulfatschalen und gute Sodakessel oder, und das ist das häufigste, mittelmässige Sulfatschalen und mittelmässige Sodakessel giessen. — Schmelzende Alkalien lösen den gebundenen Kohlenstoff mit dunkelbrauner Farbe, ferner Mangan als mangansaures, Phosphor als phosphorsaures Salz, so dass das Eisen meist um so stärker angegriffen wird, je mehr von diesen Stoffen vorhanden ist. Graphit und Silicium bez. Ferrosilicium werden jedoch von Alkalien sehr langsam angegriffen. Um die Alkalifestigkeit einer Gusseisenprobe zu bestimmen, werden 5,6 g desselben mit 6,2 g Aetznatron oder 9,4 g Aetzkali bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und der Gewichtsverlust des Eisens bestimmt. Zur Bestimmung der Säurefestigkeit will Föhr die Probe in schmelzendes saures schwefelsaures Kalium legen. 5,6 g einer Sulfatschale sollen in 27,2 g Kaliumbisulfat höchstens 25 Proc. verlieren. (J. 1886, 295.)

Fig. 405.



Verwerthung der Leblanc-Sodarückstände[1]. Diese Rückstände sind stets als die grösste Schattenseite des Leblanc'schen Verfahrens betrachtet worden. Die grosse Menge von Schwefel, welche in die Fabrikation eingetreten, ist in diesen Rückständen untergegangen. Jede Tonne Alkali gibt $1^1/_2$ t trockenen Rückstand und die auf diese Weise erzeugten gewaltigen Massen werden vielfach in der Nähe der Fabriken aufgehäuft, wo sie oft ganze Berge bilden. Diese Rückstände entwickeln bei heissem Wetter bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff, entzünden sich zuweilen (J. 1898, 371), durch Regen und Tagewässer werden grosse Mengen einer gelb gefärbten, Calciumsulfuret und Calciumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit ausgelaugt, welche das Wasser der Brunnen und Wasserläufe verunreinigen[2].

Chance gibt folgende im Juni 1882 ausgeführte Analysen von Sodarückständen (s. Tabelle S. 475.)

Erst seit dem J. 1863 etwa wird Schwefel aus Sodarückständen in regelmässigem Betriebe gewonnen, namentlich nach dem Verfahren von Guckelberger (durch L. Mond in verbesserter Form in die Praxis eingeführt), von Schaffner (in Aussig), von P. W. Hofmann (in Dieuze) und von M. Schaffner und W. Helbig (1878).

Das ältere Schwefelregenerationsverfahren von M. Schaffner umfasst die Darstellung der schwefelhaltigen Lauge, die Zersetzung der erhaltenen Lauge und die Fällung des Schwefels.

Zur Darstellung der schwefelhaltigen Lauge werden die Sodarückstände einer Oxydation an der Luft unterworfen, indem man dieselben in grosse Haufen aufstürzt. Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation die Bildung von thioschwefelsauren Salzen. Nach einigen Wochen hat der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grösseren Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser wie beim Auslaugen der rohen Soda, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. Dann werden die

1) J. 1880, 295; 1882, 348; 1883, 258 u. 326; 1884, 266, 307 u. 1218; 1888, 338 u. 441; 1889, 422; 1890, 467 u. 491; 1891, 370.

2) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. (Berlin, 1891.)

Fabriken	Gaskell, Deacon and Co., Widnes	British Alkali Co., Widnes	Netham Chemical Co., Bristol	Radcliffe Chemical Co., Manchester	Jas. Muspratt and Sons, Widnes	Jarrow Chemical Co., South Shields	C. Tennant and Co., St. Rollox Glasgow	J. C. Gamble and Sons, St. Helens	Chance Brothers, Oldbury bei Birmingham	
	Re-volver	Re-volver	Re-volver	Re-volver	Hand	Re-volver	Re-volver	Hand	Hand	
Soda-Mischung:										
Sulfat	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	100,0	100,0
Kalkstein	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	105,0	105,0
Kohle	40 bis 42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65,0	65,0
Schwefel:										
Gesammt im Rückst.	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,04
„ gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15,59	16,83
„ „ Proc.	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29
Sodarückstand:										
Natriumcarbonat	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1,63	1,97
„ oxyd	—	—	1,47	—	—	—	1,17	—	—	—
„ hydrat	—	—	—	—	—	1,88	—	—	—	—
Calciumcarbonat	21,19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92
„ hydrat	Spur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9,53	8,95
„ sulfid	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90
„ thiosulfat	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1,49	0,68
„ sulfit	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ sulfat	Spur	—	Spur	—	3,76	—	2,13	0,91	—	0,20
„ silicat	3,53	1,47	—	—	—	2,96	—	4,19	—	—
Kohlenstoff	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12,33	8,03	5,86	6,27	7,04
Magnesiumcarbonat	—	—	—	—	—	—	1,35	0,98	—	—
„ oxyd	—	—	0,60	—	0,42	2,13	—	—	—	Spur
Thonerde	1,02	0,74	1,98	—	2,45	2,13	8,62	1,01	0,13	0,34
Eisensulfid	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,16	2,76	2,44
„ sesquioxyd	—	—	—	—	1,64	—	—	—	—	—
Kieselsäure	—	—	1,50	—	—	—	—	—	1,21	1,34
Sand	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2,61	1,79
Gesammt	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47
Wassergehalt des frischen Rückst.	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30,40	29,96

Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 1 m tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekästen liegen, oder im Auslaugegefäss liegen lässt und die zweite Oxydation dadurch beschleunigt, dass man mit einem Gebläse die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Diese Art der Oxydation ist eine sehr energische, indem in 8 bis 10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation mehrfach wiederholen. Die Rauchgase wirken auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend ein, dass Polysulfuret und thioschwefelsaures Salz entsteht. Die Laugen von der ersten Oxydation bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben thioschwefelsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das thioschwefelsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr thioschwefelsaures Salz. Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Behälter.

Die Zersetzung der Lauge mit Salzsäure geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. Die Zersetzung beruht darauf, dass thioschwefelsaures Calcium durch Salzsäure Schwefligsäure entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel

$$CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O.$$

Ferner, dass Schwefligsäure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in thioschwefelsaures Calcium verwandelt

$$2\,CaSx + 3\,SO_2 = 3\,CaS_2O_3 + Sx.$$

Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und thioschwefelsaures Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. Der durch Zusatz von Salzsäure gefällte Schwefel wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Beschaffenheit hat; man lässt sodann Dampf einströmen, welcher einen Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären hat. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel unter Wasser, die an dem Schwefel haftende Chlorcalciumlauge wird vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser vertheilt. Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fliesst sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gewicht scheiden. Gleichzeitig mit dem Schwefel gibt man eine kleine Menge Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Auf diese Weise gewinnt man etwa 50 bis 60 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form von reinem Schwefel. Auf 1 Th. Schwefel werden 2 bis 2,5 Th. Salzsäure gebraucht. Das Verfahren ist wegen Preissteigerung der Salzsäure wohl allgemein wieder aufgegeben.

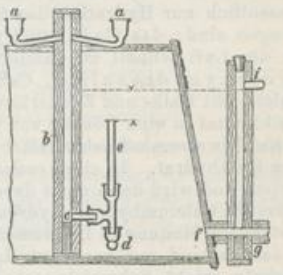
Mond's Regenerationsverfahren. Guckelberger bemerkte, dass durch Oxydation und Auslaugung der Sodarückstände Lösungen erhalten wurden, welche nicht nur Thiosulfate, sondern auch Polysulfide in grosser Menge enthielten, und welche mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Schwefel gaben. Die Versuche wurden im Auftrage Guckelberger's in Ringenkuhl von L. Mond ausgeführt, dann von Mond selbständig weitergeführt. Die Sodarückstände bleiben in den Auslaugekästen, deren Zahl verdreifacht wird. Der zwischen den beiden Böden befindliche Raum steht durch ein Rohr mit einem Gebläse in Verbindung, dessen Arbeit durch ein in dem Rohre befindliches Register regulirt werden kann. Sobald die letzte Sodalauge abgezogen worden ist, bläst man Luft ein. Die Rückstände erhitzen sich bei der so beschleunigten Oxydation bedeutend (bis auf 94°), sie entwickeln Wasserdämpfe, und an der Oberfläche derselben erscheinen weisse glänzende Flecken. An der Menge der entwickelten Wasserdämpfe, der Anzahl der Flecken und der Temperatur der Rückstände erkennt man, wenn der erforderliche Oxydationsgrad eingetreten ist. Die Rückstände werden dann mit Wasser zugedeckt und einer methodischen Auslaugung unterworfen. Die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten werden gesammelt und dann in den Schwefelfällapparat übergeführt. Das Ausfällen des Schwefels geschieht mittels Salzsäure in einem hölzernen, mit Deckel verschlossenen Gefässe, in welchem sich eine Rührvorrichtung befindet, und welches mit einem Abzugrohr für entwickelte Gase, sowie mit einem Rohre zum Einlassen von Wasserdampf versehen ist. Man lässt abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge eintreten. Die Zersetzung erfolgt ohne jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefligsäure, wenn man hierbei bestimmte durch die Praxis in jedem einzelnen Falle zu bestimmende Verhältnisse festhält. Nach Mond wäre dies der Fall, wenn die Aequivalente der in der Schwefellauge befindlichen Thiosulfate auf der einen sich zu denen der Polysulfide auf der andern Seite wie 1 : 2 verhalten; er setzt dabei voraus, dass die Zersetzung dieser Verbindungen durch Salzsäure fast ausschliesslich nach der folgenden Gleichung erfolge:

$$CaS_2O_3 + 2CaSx + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + xS.$$

Die Temperatur der Flüssigkeit in dem Schwefelfällapparat soll nicht unter 40° sinken und nicht über 60° steigen; im ersten Falle setzt sich der gefällte Schwefel nur schwierig vollständig ab, im zweiten werden grössere Mengen von Gyps gebildet, welche sich dem Schwefel beimischen. Die zersetzten, neutral gewordenen Laugen werden in Klärbehälter abgezogen. Der auf dem Boden desselben sich ansammelnde Schwefel wurde früher nach dem Auswaschen getrocknet, und direct geschmolzen. Je

länger man Lauge und oxydirten Rückstand in Berührung lässt, um so mehr Sulfid löst sich, um so stärker kann man oxydiren, ohne bei derselben Stärke der Lauge diese überblasen zu erhalten. Man laugt aus (2 bis 3 Stunden ohne Schaden für die weitere Arbeitsfähigkeit des Rückstandes) und hält dabei die Lauge so, dass sie eben ein weniges überblasen ist; denn je schwächer die Lauge, um so reicher an Sulfiden ist sie, je stärker, um so reicher an Hyposulfit; je mehr man also oxydirt, um so schwächer muss man die Lösung halten. Man arbeitet mit einer Lösung von 16° Tw. (heiss). Die Lauge muss mit Abgangdampf auf 80 bis 90° gehalten werden, da sich sonst der Schwefel in nicht leicht filtrirbarer Form bildet. Aus dem Zersetzer fliesst die Lösung durch Rohr *f* (Fig. 406) auf die Filter und zwar bei *g* direct, bei *i* durch Ueberlauf. Im Inneren des Zersetzers ist ein durchbohrter Balken *b* seitlich aufgestellt und steht durch die Oeffnung *c* mit der aufsteigenden Thonröhre *e* in Verbindung. Durch die beiden gebogenen Thonröhren *a* fliessen Lauge und Säure unter hydraulischem Verschluss zusammen, mischen sich auf dem Wege nach *e* und werden in die obere Schicht des Zersetzers entleert, um nach vollständiger Durcharbeitung mit dem mechanischen Rührwerk unten im Zersetzer auf die Filter abzufliessen. Die rechtwinklig gebogene Thonröhre *d* mündet durch die Wand des Zersetzers in eine Rinne. Gewöhnlich ist sie mit einem Stopfen oder mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen und wird nur beim Einstellen des Zersetzers benutzt. Man lässt den halben Inhalt desselben ausfliessen, öffnet dann *d*, um die Röhre *b* und *c* zu entleeren, damit sie sich nicht durch Absetzen von Schwefel verstopfen können (J. 1882, 354).

Fig. 406.



Zu Salindres bläst man in gelben Laugen von Sodarückstand mittels eines Körting'schen Gebläses Luft bis zu dem Punkte ein, wo bei Behandlung mit Säure weder H_2S, noch SO_2 abgegeben wird und lässt dann die Zersetzung mit Salzsäure folgen. An dieser wird aber viel erspart, weil während der Oxydationsoperation ungefähr $^1/_4$ des Kalkes durch Oxydation von CaS zu CaO in sehr dichtem Zustande niedergeschlagen wird und leicht abfiltrirt werden kann, während an Schwefel reichere Sulfide entstehen.

Schwefelregeneration von P. W. Hofmann. Dieses in der Sodafabrik zu Dieuze in Lothringen in den Jahren 1864 bis 1866 ausgebildete Verfahren bezweckte die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen und die Wiederbelebung des Mangans aus den bei der Chlorkalkfabrikation abfallenden sauren Manganlaugen. (J. 1869, 185). Das Verfahren ist aufgegeben. —

Ueber den Verlauf des Oxydationsprocesses, sowie über die Natur, namentlich der in den Schwefellaugen vorkommenden Polysulfide, wichen die Ansichten der Chemiker von einander ab. Nach P. W. Hofmann und E. Kopp soll das in den Sodarückständen enthaltene Calciummonosulfuret durch den Sauerstoff der Luft zunächst in Aetzkalk und Calciumbisulfuret übergeführt werden. Die erstere dieser Verbindungen würde durch die Kohlensäure der Atmosphäre in Calciumcarbonat umgewandelt, das Bisulfuret sofort zu thioschwefelsaurem Kalke oxydirt. Letzterer sollte durch die bei der Oxydation eintretende Temperaturerhöhung alsbald in Schwefel und schwefligsauren Kalk gespalten, und dieses durch weitere Oxydation in Gyps übergeführt werden. Der frei gewordene Schwefel soll sich dann mit vorhandenem Schwefelcalcium (CaS und CaS_2) zu den Calciumpolysulfureten CaS_4 und CaS_5 verbinden. Bei dem Auslaugen der Rückstände würden darnach vorwiegend Calciumthiosulfat neben geringen Mengen des fast unlöslichen Calciumsulfits, sowie Calciumtrisulfuret und Calciumtetrasulfuret von dem Wasser aufgenommen werden. Nach Mond sind ausser Calciumthiosulfat wesentlich Calciumbisulfuret und Calciumhydrosulfuret in den Laugen anwesend. Nach Stahlschmidt zersetzt Salzsäure zunächst die Polysulfurete unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher letztere vorhandene Sulfite in Thiosulfate überführt. Fügt man nun neue Mengen von Salzsäure hinzu, so wird aus einem Theile des gelösten Thiosulfates unter Schwefelabscheidung Schwefligsäure

frei, welche auf unzersetztes Thiosulfat einwirkt, dieses nach einer längst bekannten, von Plessy zuerst für die Alkalimetalle festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung

$$2\,R_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = 2\,R_2S_3O_6 + S$$

erfolgt, in Trithionat verwandelt. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, so tritt freie Schwefligsäure auf und gleichzeitig zerfällt das früher gebildete Trithionat, besonders wenn man erwärmt, in Schwefligsäure und Calciumsulfat. G. Lunge (J. 1878, 294) zeigt, dass wenn man ein Gemisch von Thiosulfaten und Polysulfureten plötzlich mit einer grösseren Menge Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zugleich stark rührt, auch Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff neben einander auftreten und sich unter Bildung einer geringen Menge von Pentathionsäure (oder Tetrathionsäure) zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen können. Die Pentathionsäure wird bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure wieder unter Abscheidung von Schwefel in Schwefligsäure und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Gyps Veranlassung geben.

Nach Divers findet, wenn feuchter Sodarückstand der Luft ausgesetzt wird, zuerst wesentlich nur Hydration des Calciumsulfides statt. Die wichtigsten dieser hydrirten Verbindungen sind: das Calciumhydrosulfid, ein farbloses krystallinisches Salz, welches sich an der Luft schnell zu Calciumhydrat und Calciumhydroxyhydrosulfid zersetzt. Calciumhydroxyhydrosulfid, CaSH . OH . 3aq, fällt aus einer Lösung von Calciumsulfhydrat, welche mit Kalk- und Zuckerlösung versetzt ist. Die Verbindung entsteht ebenfalls, wenn festes Kalkhydrat in eine Lösung von Calciumsulfhydrat gebracht wird und wenn man Kalkhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In Lösung zersetzt sich die Verbindung bald unter Abscheidung von Kalkhydrat. In einer concentrirten Lösung von Calciumsulfhydrat ist die Verbindung unlöslich und wird dann nicht durch Wasser zersetzt. Das Calciumsulfid im Sodarückstande geht zuerst in Calciumhydroxyhydrosulfid über und dieses ist die Quelle von Calciumsulfhydrat. Da erstere Verbindung in Calciumsulfhydratlösung unlöslich ist, so können bei der Auslaugung von Sodarückstand nur verdünnte Lösungen erhalten werden. Concentrirte Sulfhydratlaugen entwickeln leicht Schwefelwasserstoff unter Bildung von Calciumhydroxyhydrosulfid. Letztere beiden Thatsachen haben bis jetzt alle Versuche, den grössten Theil des Schwefels im Sodarückstande auf billige Weise durch Auslaugen in Lösung zu bringen, vereitelt.

Während nach den Verfahren, welche auf der Oxydation des Schwefelcalciums beruhen, nur die Hälfte Schwefel gewonnen wird und aller Kalk nebst der anderen Hälfte Schwefel als Sodarückstand zweiter Ordnung zurückbleibt, gewinnen Schaffner und Helbig[1]) allen Kalk und allen Schwefel in brauchbarer Form wieder. Ihr Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus Sodarückständen und Schwefligsäure unter gleichzeitiger Gewinnung der mit dem Schwefel verbundenen Erden als Carbonate beruht auf der Verwendung des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums:

$$CaS + MgCl_2 = MgS + CaCl_2 \text{ und } MgS + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Das Chlormagnesium wird wiedergewonnen, indem der aus Magnesia, Chlorcalcium und den übrigen Bestandtheilen des Sodarückstandes bestehende Rückstand von der Einwirkung des Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch kohlensaurer Kalk und Chlormagnesium entstehen:

$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Der Schwefelwasserstoff wird mittels Schwefligsäure in Schwefel übergeführt:

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

Hierbei bilden sich aber nicht nur Schwefel und Wasser, sondern auch Tetra- oder Pentathionsäure u. dgl. Diese schädliche Nebenreaction wird vermindert durch Verwendung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen. Welche Wirkung diese Chlorverbindungen bei der Reaction einnehmen, ist noch nicht festgestellt; doch steht fest, dass auf den Gesammtschwefel, welcher vorhanden, etwa 1 Aeq. Chlorcalcium oder Chlormagnesium erforderlich ist. Die Zersetzung der Sodarückstände mit Chlormagnesium geschieht in grossen eisernen, geschlossenen Behältern, welche mit einem Rührwerk versehen sind. Es wird entweder der Sodarückstand nach und nach in die gesammte zur Füllung eines Entwicklers erforderliche Menge Chlormagnesium eingeführt oder man lässt das Chlormagnesium zum gesammten Sodarückstand fliessen oder beide Stoffe werden in äquivalenten Mengen gleichzeitig nach und nach in die Entwickler eingeführt. Ein Entweichen von Schwefelwasserstoff wird dadurch vermieden, dass in den Entwicklern und den Zersetzungsgefässen kein Druck entstehen kann; ferner dass in den Schwefelwasserstoffzersetzern stets eine grössere Menge von Schwefligsäure vorräthig gehalten wird, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht. Nach neuerem

1) J. 1878, 419; 1879, 273; 1882, 359; 1883, 258.

Vorschlage von Schaffner soll die Magnesia zum Zerlegen der Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabriken verwendet werden.

Nach C. Opl soll der Schwefel durch Behandlung von Sodarückstand mit Schwefelwasserstoffgas als Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht werden. Diese Lösung wird nach einem anderen Patente von H. v. Miller und Opl eingedampft, wobei sie sich in Schwefelwasserstoff und freies Calciumhydrat zersetzen soll. (J. 1885, 246.) Das Verfahren wurde von der Fabrik Rhenania eingeführt, da durch die Erhöhung der Salzsäurepreise die Schwefelgewinnung aus Sodarückständen nach Schaffner und Mond unvortheilhaft geworden war (J. 1887, 538).

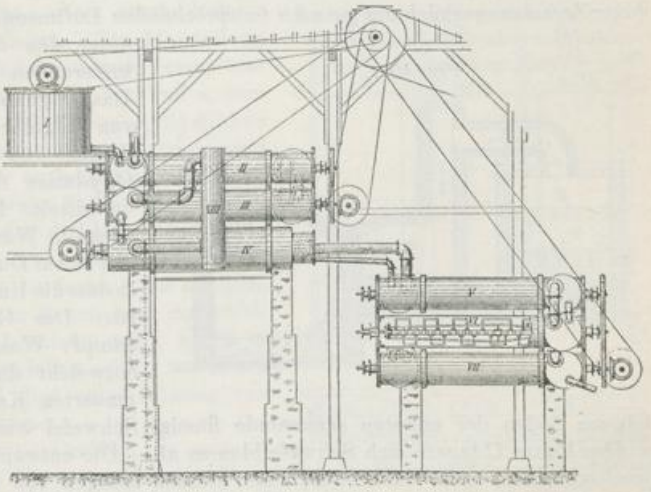
Nach R. Hasenclever wurde der Wärmeverbrauch aus folgender thermochemischer Betrachtung geschätzt:

$$\underbrace{CaS_2H_2 + 2\,H_2O}_{\underbrace{-115\,360 - 2 \times 68\,320}_{-252\,000}} = \underbrace{CaO_2H_2 + 2\,H_2O}_{\underbrace{217\,820 + 2 \times 4510}_{+226\,840.}}$$

Für je 64 k als H_2CaS_2 vorhandenen Schwefels sind also 25 160 w zur Leistung der chemischen Arbeit zuzuführen oder für 100 k Schwefel = 40 000 w. Gibt nun 1 k aschenhaltige Steinkohle 5000 nutzbare w, so werden für 100 k Schwefel 8 k Steinkohlen ermittelt.

Die Versuche von dem v. Miller-Opl'schen Verfahren wurden in grossem Maassstabe ausgeführt. Der angewandte Apparat besteht aus horizontalen cylindrischen schmiedeisernen Apparaten mit Rührwerk (Fig. 407). Der Sodarückstand gelangt zunächst in den Mischapparat I, wo er mit Wasser aufgeschlämmt, und dann weiter in die Apparate II und III, wo er der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, und Calciumsulfhydrat entsteht. Der Apparat IV ist mit einem Dampfmantel versehen. Die drei unteren Apparate V, VI, VII dienen zum Zersetzen der im Kessel IV vorgewärmten Calciumhydratlauge mittels Wasserdampf. Der Dampf tritt in das untere Rührwerk VII ein, durchstreicht dasselbe zunächst oberhalb der Flüssigkeit und dann die Apparate VI und V in gleicher Weise. — Der entwickelte Schwefelwasserstoff nebst dem überschüssigen Wasserdampf gelangt dann in den Mantel des sog. Vorwärmers IV, dessen innerer Cylinder mit einem Rührwerk versehen ist, und der zur Zersetzung vorzuwärmende Calciumsulfhydratlauge enthält, während im Mantel die aus den Zersetzungsrührern herkommenden Gase (Wasserdampf und Schwefelwasserstoff) circuliren und die Lauge erwärmen, indem sie sich abkühlen. Die erwärmte Lauge durchfliesst dann der Reihe nach die Zersetzer V, VI, VII. Aus dem Mantel des Vorwärmers gelangen nun die Gase in einen aus Röhren zusammengesetzten Wasserkühler, damit der Rest des schon theilweise im Mantel des Vorwärmers condensirten Wasserdampfes

Fig. 407.



zurückgehalten wird. Es entsteht alsdann Schwefelwasserstoff, der die Absorptionsgefässe III und II durchstreicht, welche aus dem Mischapparat I mit gleichen Theilen Sodarückstand und Wasser beschickt werden. Hier wird die Hälfte des Schwefelwasserstoffs verbraucht, um das in Wasser vertheilte Schwefelcalcium zu lösen:

$$CaS + H_2S = H_2CaS_2,$$

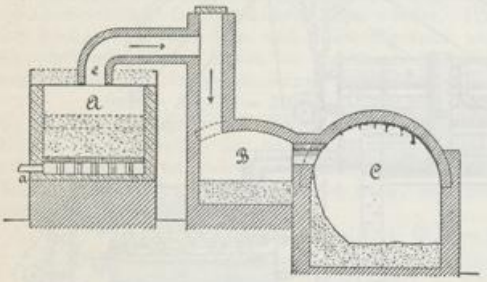
die andere Hälfte aber entweicht aus Apparat II, um weiter nutzbar gemacht zu werden:

$$CaSH_2S + 2H_2O = CaOH_2O + 2H_2S.$$

Die angestellten Versuche haben zunächst ergeben, dass sich sämmtliches Schwefelcalcium des Sodarückstandes in den Rührapparaten leicht mit Schwefelwasserstoff zu Calciumsulfhydrat lösen lässt. Es findet hierbei Wärmeentwickelung statt, weshalb die Absorptionsrührer mit Wasser gekühlt werden müssen. Man erhält leicht Laugen bis zu 28° B. mit 212 g Schwefel im Liter. Bei Zersetzung der Lauge mit Wasserdampf tritt aber nur im Anfang bei starker Lauge eine genügende Reaction ein. Je weiter die Zersetzung der Laugen fortschreitet, um so langsamer findet die Entschwefelung statt. Es hat sich ergeben, dass zwar die Gewinnung des grössten Theiles des in den Calciumsulfhydratlaugen enthaltenen Schwefelwasserstoffs möglich ist, jedoch fiel der Verbrauch an Kohlen zur Dampferzeugung fast 90 mal so gross aus, als nach der angeführten oberflächlichen thermochemischen Betrachtung zu erwarten war. (J. 1889, 425.)

Besonders beachtenswerth ist das neue Verfahren von Chance[1]), welches die Ausführung der Reaction: $H_2S + O = H_2O + S$ zum Zwecke hat. Nach vielen Versuchen gelang dieses dadurch, dass der Schwefelwasserstoff, gemischt mit einer obiger Zersetzungsgleichung genau entsprechenden Luftmenge durch Rohr *a* (Fig. 408) unter den durchbrochenen Rost des kreisrunden Ofens *A* geleitet wird. Das Gasgemisch durchzieht eine Lage von Ziegelbrocken und darüber eine Schicht von Eisenoxyd, welches die Oxydation des Schwefelwasserstoffes vermittelt. Die bei der Reaction entwickelte Wärme reicht aus, die Kammer *A* auf Dunkelrothglut zu erhalten, so dass die Umsetzung fast vollkommen ist. Das Gemenge von Schwefeldampf, Wasserdampf und Stickstoff entweicht durch Rohr *e* in die gemauerten Kammern *B* und *C*. Der sich am Boden der ersteren sammelnde flüssige Schwefel wird zeitweilig abgelassen; in dem Raum *C* lagern sich Schwefelblumen ab. Die entweichenden Gase werden zur Beseitigung der noch darin enthaltenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure durch einen Reiniger geleitet, bevor sie in die atmosphärische Luft entweichen.

Fig. 408.



Da der Erfolg dieses Verfahrens in erster Linie davon abhängt, dass die Menge des Sauerstoffs genau äquivalent mit derjenigen des Schwefelwasserstoffs ist, die Procentigkeit des letzteren aber bei Anwendung von unreiner Kohlensäure ausserordentlich schwankend ist, so kam es in erster Linie darauf an, die letztere von möglichst reicher und gleichbleibender Beschaffenheit zu erhalten. Dies gelang durch Benutzung der bei der Ammoniaksoda gemachten Erfahrungen, wobei man im besten Falle Kalkofengase

1) J. 1888, 388; 1889, 426; 1890, 495; 1891, 373.

von 30 Proc. Kohlensäuregehalt erzielt. Selbst hiermit bekam man aber bei allen früheren Versuchen zur Zersetzung des Sodarückstandes nur Gasgemische mit sehr schwankenden Mengen von Schwefelwasserstoff und mit sehr grosser Beimengung von fremden Gasen. Chance ist es nun gelungen, diese Beimengung bedeutend zu verringern und sehr gleichmässig zu machen, so dass man mit Sicherheit auf Schwefelsäure oder auf Schwefel arbeiten kann. Er bedient sich dabei der schon seit längerer Zeit bekannten, auch von Opl und v. Miller benutzten Reaction, wonach die Kohlensäure auf Schwefelcalcium in Gegenwart von Wasser in der Art wirkt, dass zuerst Calciumsulfhydrat entsteht:

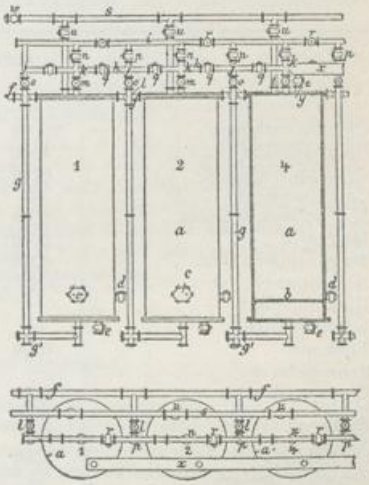
$$2CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2;$$

erst bei Ueberschuss von Kohlensäure wird das Sulfhydrat zersetzt und sämmtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:

$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

Der Sodarückstand wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, den man zur Entfernung der gröberen Theile durch ein Sieb gehen lässt, dann in hohe Cylinder eingeführt, durch welche Kalkofengase hindurchgepumpt werden. Eine Batterie von 7 Cylindern, 4,5 m hoch und 1,8 m im Durchmesser, genügt zur Behandlung des Rückstandes von der wöchentlichen Verarbeitung von 300 t Sulfat. Die Kohlensäure gelangt durch Rohr *f* (Fig. 409) und weiter durch *g* in die einzelnen Cylinder unter den Siebboden *b*. Zur Verbindung der einzelnen Cylinder in der Reihenfolge 1, 2, 3 . . . dient Rohr *h*, und Rohr *i* zur Verbindung derselben in umgekehrter Reihenfolge. Das Schwefelwasserstoffgas wird durch Rohr *s* nach dem Gasometer geleitet. Zur Herstellung der verschiedenen Verbindungen und Verschlüsse dienen noch die Hähne *l*, *o*, *m*, *q*, *n*, *r* und *u*, zum Reinigen und Entleeren der Cylinder die Hähne *d* und *e*. Zu einem beständigen Betrieb sind mindestens drei Cylinder nothwendig: der erste wird frisch gefüllt, der zweite liefert das Schwefelwasserstoffgas, während der dritte das Gas in die Luft austreten lässt. In dem ersten Gefässe wird die Kohlensäure zunächst den freien Kalk sättigen, und dann, nach den obigen Reactionen, Schwefelwasserstoff austreiben. Letzterer trifft, indem er in weitere Gefässe fortgetrieben wird, auf neuen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbirt:

Fig. 409.

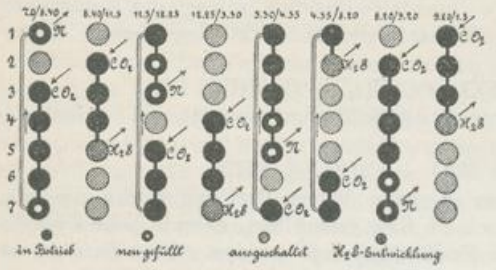


$$CaS + H_2S = Ca(SH)_2,$$

so dass eine Zeit lang die entweichenden Gase nur Spuren von CO_2 und H_2S enthalten und mithin in die Luft gelassen werden können, wobei man sie zur Sicherheit durch einen Eisenoxyd- oder Kalk-Reiniger gehen lässt. Auf diesem Wege kann man sich also einer bedeutenden Menge von nutzlosen Gasen entledigen. Natürlich wird mit der Zeit auch hier Schwefelwasserstoff in mehr als Spuren erscheinen. Man merkt dies daran, wenn in einem der Zwischengefässe das beim Oeffnen eines Hahnes ausströmende Gas schon genug Schwefelwasserstoff enthält, um sich entzünden zu lassen. Dann wird die Gasleitung umgestellt; man schliesst die Ableitung aus dem letzten Gefässe an der Luft und öffnet die Leitung aus dem Zwischengefässe, in dem eben schon ein an Schwefelwasserstoff reiches Gas vorhanden ist, zu einem Gasometer. In dieses

werden sie eingeleitet, so lange sie noch genügend reich an Schwefelwasserstoff sind. Hat dies aufgehört, so schliesst man wieder ab, und da inzwischen der Sodarückstand in den ersten Gefässen vollständig entschwefelt, herausgenommen und durch frischen Rückstand ersetzt worden ist, so kann der Process von vorn anfangen, wobei natürlich die ersten Gefässe jetzt zuletzt an die Reihe kommen. Fig. 410 gibt davon eine bildliche Darstellung. Während z. B. von 7 Uhr bis 8,40 Stickstoff entweicht, wird in den nächsten 2 Stunden 25 Minuten das an Schwefelwasserstoff reiche Gas in den Gasometer geleitet. Das Einleiten von Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis das klare Filtrat aus den Cylindern beim Zusatz von Bleisalz keine Reaction mehr gibt. Der Rückstand besteht jetzt hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk in Schlammform mit 2,5 bis 3 Proc. Natron im Zustande von Bicarbonat, welches zu nützlicher Verwendung kommt, wenn man diese Masse zum Sodaschmelzen benutzt. Eine andere nützliche Verwendung ist diejenige für Cement, und in beiden Hinsichten ist der Rückstand tauglicher als derjenige des Schaffner-Helbig-Verfahrens, wie es die folgenden Analysen zeigen:

Fig. 410.



	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig-Verfahren 1883				Desgl. vom Chance-Verfahren 1888		
Calciumcarbonat	75,62	79,32	76,48	71,14	84,79	87,16	86,32
Calciumsulfat	4,60	3,89	4,62	4,52	0,36	0,49	0,36
Calciumchlorid	0,36	0,25	0,30	1,51	—	—	—
Calciumsilicat	—	—	—	—	1,91	2,30	2,35
Magnesiumcarbonat	0,60	1,77	0,70	—	1,34	1,03	1,07
Magnesia	2,50	1,67	2,85	3,20	—	—	—
Magnesiumchlorid	0,88	0,78	1,70	2,58	—	—	—
Natriumcarbonat	—	—	—	—	0,45	0,55	0,63
Natriumsulfat	—	—	—	—	0,07	0,21	0,07
Natriumsilicat	—	—	—	—	1,47	1,42	1,00
Thonerde	0,96	0,80	0,76	0,94	1,19	1,47	1,35
Schwefeleisen	—	—	—	—	1,05	0,71	0,99
Eisenoxyd	2,30	2,60	1,34	1,07	—	—	—
Koks	5,80	3,72	3,00	3,80	4,06	2,06	2,98
Sand	—	—	—	—	0,97	0,56	0,85
Kieselsäure	0,50	0,30	1,12	3,45	—	—	—
Schwefel (freier)	—	—	—	—	0,45	0,54	0,40
Feuchtigkeit (bei 100°)	—	—	—	—	0,58	0,39	0,34
Verbund. Wasser und Verlust	4,65	4,30	6,00	6,00	1,31	1,11	1,29
Chemisch geb. Kieselsäure	—	—	—	—	1,71	1,89	1,72
Schwefelsäure (SO_3)	—	—	—	—	0,25	0,41	0,25
Schwefel als Sulfid	—	—	—	—	0,38	0,26	0,36
Desgl. frei	—	—	—	—	0,45	0,55	0,40
Soda löslich	0,95	0,85	0,70	1,75	0,26	0,32	0,37
Desgl. unlöslich					0,75	0,72	0,51

Das von diesem Rückstande ablaufende Wasser enthält (umgerechnet auf g im Liter):

Alkalinität vorhanden als $NaHCO_3$, berechnet als Na_2O . .	6,63 bis 8,61
Alkalische Erden, berechnet als $CaCO_3$	1,50 „ 2,16
Gesammtschwefel	0,22 „ 1,11
Schwefel als Sulfate	Spuren „ 0,01
„ „ Thiosulfate	0,05 „ 0,23
„ „ Sulfide	0,00
Kieselsäure	0,00 „ 0,08
Thonerde, Eisenoxyd	Spuren.

Der Schwefelwasserstoff wird in einem Gasbehälter von 15 m Durchmesser und 4,2 m wirksamer Höhe, mit einem Inhalt von etwa 850 cbm aufgesammelt, dessen Sperrwasser durch eine Schicht von hochsiedendem Steinkohlentheeröl von der Luft vollständig abgeschlossen ist. Die Zusammensetzung des Gases schwankte bei 8 Analysen innerhalb 4 Tagen nur von 32,3 bis 34,0 H_2S und 1,10 bis 2,0 CO_2 (bei Anwendung von Kalkofengasen mit 27,0 bis 29,1 Proc. CO_2). Dasselbe brennt beim Anzünden ohne weiteres; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen. Der Kammerraum ist derselbe wie bei Pyritbrennern, und der Salpeterverbrauch schwankt von 1,15 bis 1,44 Proc. der producirten Säure, berechnet als SO_3.

Neuerdings wird das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas nicht mehr in ein an Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff) und in ein stickstoffreiches getrennt, und nur ersteres im sog. Claus-Ofen bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit Kohlensäure aus dem Chance'schen Apparate gewonnen wird, im Claus-Ofen verbrennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit demselben stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. — In Deutschland ist das Verfahren überhaupt nicht eingeführt. (Vgl. J. 1896, 391.)

Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen. Die Chemische Fabrik Griesheim (J. 1896) hat gefunden, dass sich Calciumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Druck mit Natriumsulfat umsetzt, wenn man Mononatriumsulfat verwendet. Es entsteht dann jedoch nicht Natriumsulfid, sondern Natriumhydrosulfid. Die Ursache dieser glatteren Umsetzung liegt in dem Umstande, dass der im ersten Moment entstehende Schwefelwasserstoff das Calciumsulfid in Form von Calciumhydrosulfid löslich und dadurch reactionsfähig macht, wie folgende Gleichungen zeigen:

a) $CaS + 2\,NaHSO_4 = Na_2SO_4 + CaSO_4 + H_2S$;

b) $CaS + H_2S = CaH_2S_2$;

c) $CaH_2S_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaHS + CaSO_4$.

Der ganze Process verläuft somit im Sinne folgender Gleichung:

d) $CaS + NaHSO_4 = NaHS + CaSO_4$.

Ausser dem wesentlichen technischen Vorzug, dass dieser Process ohne äussere Wärmezufuhr und bei gewöhnlichem Druck verläuft, besitzt er vor jenem auch sehr erhebliche ökonomische Vortheile, denn er gestattet die gegenseitige Ausnutzung zweier sehr geringwerthiger Nebenproducte der chemischen Grossindustrie, nämlich der calciumsulfidhaltigen Sodarückstände und des unter dem Namen „Bisulfat" bekannten Abfallproductes der Salpetersäurefabrikation. Das bei dem neuen Process entstehende Natriumhydrosulfid kann man entweder nach bekannten Methoden in Natriumsulfid verwandeln oder direct zu Reductionszwecken ebenso wie das Natriumsulfid verwenden.

Auf das Verfahren von Parnell und Simpson (J. 1886, 287; 1888, 393; 1889, 422) und das von Leith (J. 1891, 370) sei verwiesen.

Ammoniaksodaverfahren [1]). Bringt man Ammonbicarbonat in concentrirter Lösung mit gesättigter Salzsoole zusammen, oder mischt man die Salzsoole mit fein

1) J. 1876, 337 u. 445; 1877, 284 u. 370; 1878, 336; 1880, 262; 1881, 256; 1882, 321; 1883, 313; 1884, 233; 1885, 235; 1886, 280; 1887, 527; 1889, 407 u. 434; 1890, 475. G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie. 2. Aufl.

gepulvertem Ammonbicarbonat und lässt die Mischung nach wiederholtem Umrühren bei niederer Temperatur einige Stunden stehen, so sondert sich das schwerlösliche Natriumbicarbonat als krystallinisches Pulver aus und die darüberstehende Flüssigkeit ist eine Salmiaklösung:

$$2NaCl + 2NH_4 . H . CO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Natriumbicarbonat wird durch Glühen in Natriumcarbonat übergeführt:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak wird durch Kalk wiedergewonnen:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Dyar und Hemming haben schon i. J. 1838 in England eine fabrikmässige Bearbeitung der Soda aus Kochsalz und Ammonbicarbonat ausgeführt, ob mit ökonomischem Erfolge, ist nicht bekannt. Schlösing und Rolland (1855) liessen Ammoniak und Kohlensäure auf Kochsalzlösung einwirken; das Calciniren des Bicarbonates und die dadurch bewirkte Ueberführung in Soda wurde in einem Cylinder aus Eisenblech ausgeführt[1]). In Deutschland hat zuerst Moritz Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniaksoda fabricirt. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanc-Rohlauge einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und andererseits das Eindampfen der Rohlauge zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Verluste zu gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Pumpen eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen im J. 1870 eine Ammoniaksoda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm. — Die von beiden Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht besonders ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Es wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Rothenfelde, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dombâsle bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsoole errichtete, dem dann bald andere Fabriken 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bernburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in Syracus (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saaralben 1885, folgten. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90 Proc. der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert.

Die als Kohlensäurequelle zur Ammoniaksodafabrikation benutzten Kalköfen sind schon 1840 von Dyar und Hemming vorgeschlagen. Nach der Theorie ist zu 100 Th. Natriumcarbonat die Kohlensäure von 100 Th. Kalkstein nöthig, letzteren mit 95 Proc. Calciumcarbonat angenommen. Ebenso würde der beim Brennen dieser Menge entstehende Aetzkalk genau hinreichen, um den während des Processes gebildeten Salmiak zu zersetzen. Man kommt aber in der Praxis nicht annähernd mit den theoretischen Mengen aus; namentlich gilt dies von der Kohlensäure, obgleich die Kalksteinkohlensäure noch durch die erhebliche Menge Kohlensäure vermehrt wird, die aus dem Kohlenstoff des Brennstoffes entsteht. Von grösstem Werthe für einen guten Gang des Processes ist die Beschaffung möglichst hochprocentiger und gleichmässiger Kalkofengase, und dies erreicht man am einfachsten durch verhältnissmässig grosse Kalköfen. Wenn letztere mehr Gase liefern, als die Luftpumpe absaugen kann (der Ueberschuss entweicht durch einen Schornstein), so wird diese nie Luft mit einsaugen, und ebenso sinkt bei verhältnissmässig grossen Oefen der Kohlensäuregehalt nicht so stark wie bei kleineren während des Ausziehens von Kalk und des Nachfüllens von Kalkstein. Die meisten Fabriken brennen daher auch einen grossen Ueberschuss an Kalkstein, z. B. 200 bis 250 Th. Kalkstein auf 100 Th. Soda. Bei guter Aufsicht kann man im Durchschnitte einen Gehalt von 33 Proc. erreichen; unter einen solchen von 30 Proc. CO_2 sollen die Gase nicht sinken.

1) Die Fabrik von Schlösing und Rolland in Puteaux bei Paris arbeitete von 1855 bis 1857 und lieferte monatlich 25 t Ammoniksoda.

Zur Herstellung der ammoniakalischen Salzlösung leitet man Ammoniakgas in concentrirte Salzlösung. Wenn keine natürliche Soole zur Verfügung steht, wird eine concentrirte Salzlösung künstlich hergestellt. Man nimmt entweder mehrere einfache Gefässe, welche der Reihe nach von der Lösung durchströmt werden, oder ein einziges, welches aus mehreren Abtheilungen besteht. Die Einrichtung ist dann derart, dass jede Abtheilung für sich ausgeschaltet werden kann. Fig. 411 und 412 zeigen ein solches Gefäss, welches durch Scheidewände *b* in vier Abtheilungen geschieden ist. Durch die Oeffnungen *g* wird das Salz eingefüllt, dasselbe lagert auf dem mit einem groben Filtertuche bedeckten Lattenboden *s* auf. Durch die Leitung *f* wird Wasser oder dünne Soole jeder einzelnen Abtheilung zugeführt, der Kreislauf erfolgt durch die Leitungen *a*, die gesättigte Lösung wird vermittels der Leitung *c* abgesaugt. Von letzterer geht in jeder Abtheilung ein Eintauchrohr *d* bis unter den Siebboden nieder, so dass nur solche Lösung abgesaugt wird, die den Siebboden durchflossen hat, auf welchem die Unreinheiten des Salzes zurückbleiben. Durch Stellung der Ventile kann jede der Abtheilungen für sich ausgeschaltet werden.

Fig. 411.

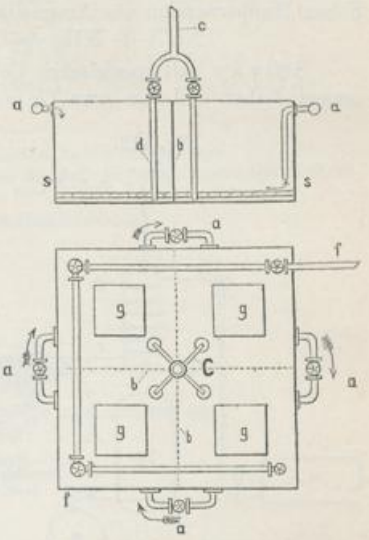


Fig. 412.

Die Sättigung mit Ammoniak nimmt man meist in einem Colonnenapparate vor, in den die Soole von oben eingeführt wird; auf ihrem Wege nach unten begegnet sie dann den aufsteigenden Ammoniakdämpfen, die aus der Zersetzung des Salmiaks kommen und unten in die Colonne eingeführt werden. Durch die Aufnahme von trockenem Ammoniakgas wird eine concentrirte Kochsalzlösung ausgedehnt, und es fällt Salz aus [1]). Wenn die Ammoniakdämpfe trocken in die Colonne gelangten, so dürfte man keine concentrirte Lösung anwenden, da sonst die Colonne sich sehr bald voll Salz setzen würde. Die aus der Destillation kommenden Ammoniakdämpfe sind aber noch recht feucht, und es gelangt beim Einleiten des Ammoniaks so viel Wasser in die Soole, dass dieselbe ziemlich verdünnt wird und nach geschehener Sättigung mit Ammoniak fähig ist, noch wieder Salz aufzunehmen. Da es nöthig ist, ganz concentrirte Lösungen anzuwenden, so lässt man die aus der Colonne kommende ammoniakalische Soole noch einmal durch ein mit Salz gefülltes Gefäss laufen. Hierzu dient ein einfacher Kessel, der einen Siebboden besitzt, auf welchem die im Salze befindlichen Unreinheiten zurückbleiben. Die aus diesem Salzbehälter ablaufende Flüssigkeit, welche nun die zur Behandlung mit Kohlensäure fertige ammoniakalische Salzlösung darstellt, sammelt man zweckmässig in Druckkesseln (Montejus), aus denen sie nach Bedarf in die Fällapparate (Absorber) gelangt. — In Fig. 413 (S. 486) ist der Lauf der Soole schematisch dargestellt. S_1 ist das Lösegefäss für Salz, aus diesem gelangt die Soole zur Pumpe *P*, welche sie in die Colonne *C* hebt. In letzterer findet die Sättigung mit Ammoniak durch die bei *d*

1) So ergab beispielsweise eine conc. Lösung von Chlornatrium, die im *l* 314 g enthielt, nach der Sättigung mit völlig trockenem NH_3 eine Volumvermehrung von 10 Proc. und einen Gehalt von 271 g NaCl neben 73,9 g NH_3. Es waren also 16 g NaCl ausgefallen.

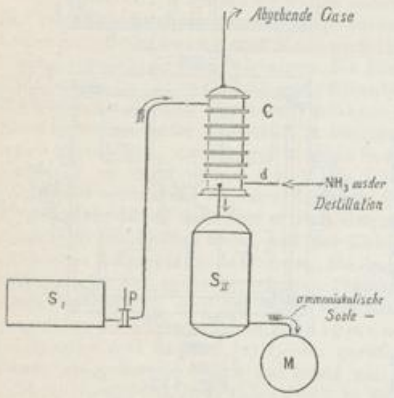
einströmenden Gase statt, worauf die Soole nach S_{II} läuft, um sich wieder völlig mit Salz zu sättigen. Von S_{II} fliesst die fertige Lösung in den Druckkessel M, aus dem sie nach Bedarf in die Absorptionsapparate gedrückt werden kann.

Die Fällung des Natriumbicarbonats beruht bekanntlich auf der eigentlichen Hauptreaction des Ammoniaksodaprocesses:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Solvay soll gusseiserne Colonnenapparate anwenden, die etwa 2 m im Durchmesser haben und aus etwa 15 m hohen Aufsätzen zusammengestellt sind. Viel angewendet werden einfache cylindrische Kessel mit kegelförmigem Untertheil, wie sie zuerst von Honigmann vorgeschlagen sind. In diesen Kesseln, welche Absorber, Carbonisatoren, Fällkessel genannt werden, sind häufig auch Siebböden angebracht, um die kohlensäurehaltigen Gase in der Flüssigkeit fein zu vertheilen.

Fig. 413.



Es wird in der Praxis nicht überall eine ammoniakalische Salzlösung von demselben Gehalte an Salz und Ammoniak angewendet. Maassgebend für die Wahl der Lösung ist der Preis der Rohstoffe: Salz, Ammoniak und Kohlen. Wenn der eine dieser Stoffe theuer ist, so muss man naturgemäss sparsam damit sein, das ist aber nur auf Kosten der anderen möglich. Wird eine starke Ausnutzung des Salzes gewünscht, so wird man verhältnissmässig viel Maschinenkraft und Ammoniak verbrauchen, und will man Kohlen sparen, so wird ein grösserer Salzverlust eintreten. Die Frage nun, an welchem der drei Stoffe man am meisten sparen will, muss schon bei der Auswahl der anzuwendenden Lösung entschieden werden. Soll Salz gespart werden, so ist ein höherer Ammoniakgehalt nöthig als im entgegengesetzten Falle.

Wie die Umsetzung durch den Gehalt der Lösung beeinflusst wird, zeigen folgende Beispiele: Eine Lösung mit 34 g NH_3 und 296 g NaCl im Liter ergab eine Verwandlung von 33 Proc. des Kochsalzes in Natriumbicarbonat, während bei einer Lösung mit 63 g NH_3 und 274 g NaCl 63 Proc. des letzteren umgesetzt wurden. Der höchste Ertrag ergab sogar eine Umsetzung von 73,6 Proc., die angewendete Lösung enthielt 89 g NH_3 und 258 g NaCl. (Vgl. J. 1889, 407.) Lösungen, die so reich an Ammoniak sind, wie die letztere, werden in der Praxis nicht angewandt, da bei so starken Lösungen viele Unbequemlichkeiten im Betriebe entstehen, z. B. Verstopfungen in den Rohrleitungen durch mitgerissene Ammoniumcarbonate. Die in der Praxis verwendeten Lösungen werden nicht unter 50 und nicht über 70 g Ammoniak im Liter enthalten. Eine Lösung mit 65 g NH_3 und etwa 270 g NaCl dürfte für viele Verhältnisse am richtigsten sein.

Auch bei Verarbeitung gleicher Lösungen können verschiedene Betriebe verschiedene Resultate haben, je nachdem, wie weit sie die Carbonisation treiben. Dies wird sich darnach richten, ob man an Salz sparen oder durch schnelleres Arbeiten die Anlage höher ausnutzen will. Man kann aufhören, wenn die Lösung noch einen Gehalt von 15 g an freiem NH_3 im Liter zeigt, oder man carbonisirt so lange, bis der Gehalt nur noch etwa 3 g beträgt. Im letzteren Falle ist die Umsetzung des Salzes eine höhere, aber die Anlage leistet nicht so viel als im ersteren Falle, da die Umsetzung zum Schlusse eine langsamere ist.

Fig. 414 und 415 zeigen den Schnitt eines Absorbers und Fig. 416 ein System, aus 3 Absorbern bestehend, mit der Rohrleitung verbunden. Die Form des Absorbers mit kegelförmigem Untertheil ist sehr praktisch, da hierdurch das Ansetzen des Niederschlages auf dem Boden vermieden wird. Die Gase, welche durch Rohr r eingepresst werden, wühlen den Niederschlag, der sich an den schrägen Wänden nicht halten kann, vorzüglich auf. Bei Anwendung von ganz cylindrischen Kesseln mit flach gewölbten Boden bildet sich sehr bald ein dicker Niederschlag am Boden und an den Seiten, der

so weit geht, bis der freibleibende Raum eine conische Form hat. — Die drei Absorber sind durch die Rohrleitung derart verbunden, dass in einer bestimmten Richtung jeder Kessel als erster, zweiter oder dritter von der Kohlensäure durchströmt wird. Die

Fig. 414.

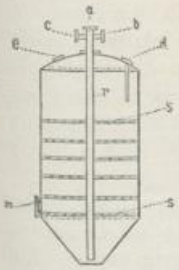
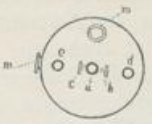
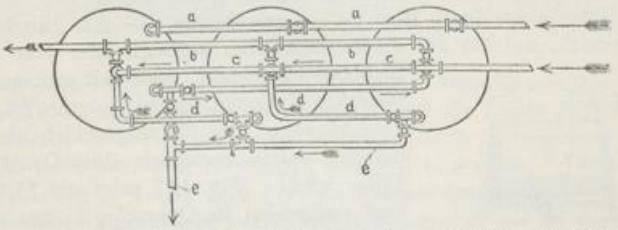


Fig. 415.



a Eingangsstutzen für die vom Kalkofen kommenden Gase.
b Eingangsstutzen für die aus einem andern Absorber kommenden Gase.
c Abblasestutzen.
d Eingangsstutzen für die ammoniakalische Soole.
e Ausgangsstutzen für die Gase.
m m Mannlöcher.
s s Siebböden.

Fig. 416.



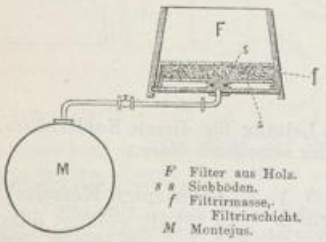
a Zuleitung der ammoniakalischen Soole. *b* Abblaserohr. *c* Leitung für directe Kohlensäure. *d* Wechselleitung für Kohlensäure. *e* Leitung für abgehende Gase.

möglichen Reihenfolgen sind: 1, 2, 3 oder 2, 3, 1 oder 3, 1, 2. Derjenige Kessel, in den die Kohlensäure zuerst eintritt, wird auch zuerst fertig, sein Inhalt gelangt dann auf die Filter und nach frischer Füllung mit ammoniakalischer Salzlösung tritt er als letzter in die Reihe. — Während der Operation tritt durch die Aufnahme der Kohlensäure eine bedeutende Erhitzung der Flüssigkeit ein, so dass man zum Abkühlen genöthigt ist. Man darf aber nicht zu stark kühlen, da man sonst das Bicarbonat in einem so feinschlammigen Zustande erhält, dass das Auswaschen fast unmöglich wird. Man hält die Temperatur während der Absorption zweckmässig bei etwa 40° und kühlt erst zum Schlusse weiter ab, wobei man nicht unter 10° geht, da sonst Salmiak mit ausfällt. Die Dauer der Carbonisation einer Füllung wird bedingt durch den Ammoniakgehalt der Lösung, den Kohlensäuregehalt der angewendeten Kalkofengase und die Schnelligkeit der Durchleitung letzterer. Manche Betriebe sollen aus der Zersetzung des Bicarbonats reine oder fast reine Kohlensäure erhalten und dieselbe mit den anderen Gasen zusammen durchleiten, wodurch deren Gehalt entsprechend erhöht wird. Es ist möglich, mit solcher die Umsetzung weiter zu treiben, als mit verdünnten Gasen, und man kann auch die Dauer der Carbonisation verkürzen. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die reine Kohlensäure nur zum Schlusse angewendet wird. Bei der angegebenen Einrichtung wird man, wenn beispielsweise Absorber 1 am weitesten vorgeschritten ist, die Kalkofengase durch Nr. 2 und 3 leiten, während man die reine Kohlensäure in Nr. 1 treten lässt. Beim Arbeiten mit einfachen Kesseln kann die Dauer einer Arbeit zwischen 12 und 20 Stunden schwanken; zweckmässig sollte sie höchstens 12 Stunden dauern.

Die aus dem letzten Absorber abgehenden Gase müssen behufs Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks gewaschen werden. Dazu benutzt man die in den Betrieb gehende Soole, bez. das zum Lösen des Salzes dienende Wasser. Durch das aufgenommene Ammoniak wird zugleich die Soole von den Salzen des Calciums, Magnesiums u. s. w. befreit. Das Auswaschen nimmt man am besten in einer Colonne vor und leitet zum Schlusse, um vor Ammoniakverlust ganz sicher zu sein, die Gase noch durch Schwefelsäure. Es ist auch sehr zweckmässig, die aus dem letzten Absorber entweichenden Gase direct in die Colonne zu leiten, in welche die aus der Destillation kommenden Ammoniakdämpfe gelangen und welche von der Soole durchströmt wird (vgl. Fig. 413). Auf diese Weise kann schon gleich im Anfang fast alles Ammoniak in Carbonat verwandelt werden. Es ist allerdings zu diesem Zwecke eine möglichst grosse Colonne nöthig.

Die Trennung des Bicarbonates von der Mutterlauge wird meistens durch Filtration bewerkstelligt; Schleudern dürften wenig im Gebrauche sein. Da die Wandungen der Filter abwechselnd mit der Salmiaklösung und mit Luft in Berührung kommen, wodurch Schmiedeisen stark angegriffen wird, ist Gusseisen vorzuziehen. Filter von Holz werden in keiner Weise angegriffen, und eine Verunreinigung des Bicarbonats durch Rost ist ausgeschlossen. — Als Filtrirmaterial dient entweder Filtertuch, welches auf einem Siebboden aufliegt, oder eine zwischen zwei Siebböden lagernde, oben mit grobem weissem Sand bedeckte Kalksteinschicht; letztere ist vortheilhafter. Das Absaugen der Filter geschieht durch eine Luftpumpe, welche vermittels eines Drucktopfes auf die Filter wirkt. Fig. 417 zeigt ein Filter mit Drucktopf verbunden im Querschnitt; aus dem Drucktopf wird die abgesaugte Lösung durch Luftdruck in die Destillationskessel befördert.

Fig. 417.



Das Bicarbonat wird meist calcinirt. Wenn Krystallsoda aus der durch Kochen des Bicarbonats mit Wasser erhaltenen Lösung hergestellt werden soll, ist es nöthig, durch Zusatz von etwas Kalk die letzten Spuren Bicarbonat fortzunehmen, da man bei Anwesenheit ganz geringer Mengen Bicarbonat keine guten Krystalle erhält. Wenn man grosse harte Krystalle haben will, wie solche aus Leblanc-Soda erhalten werden, muss man der Lösung stets etwa 2,5 Proc. Natriumsulfat zusetzen; dies gilt auch dann, wenn calcinirte Ammoniaksoda zu Krystallsoda verarbeitet wird. Zum Calciniren des Bicarbonats werden die verschiedensten Oefen angewendet. Manche Fabriken wenden statt der Oefen mit Rührwerk einfache Flammöfen an, können dann allerdings auch keine hochprocentige Kohlensäure aus der Calcination erhalten. Bei diesen wird gewöhnlich die Kohlensäure nur gewaschen, um das Ammoniak wieder zu gewinnen, und dann in die Luft gejagt.

Um das Anhaften des Bicarbonats zu verhüten, lässt die Société l'est (J. 1897) das frische Bicarbonat auf eine Unterlage von vorgetrocknetem Bicarbonat fallen. In dem entsprechenden Ofengemäuer dreht sich eine Platte *A* (Fig. 418 und 419) um die Achse *D*. Unterhalb dieses Tellers *A* ruht eine zweite Platte *B* auf dem Mauerwerk auf. Die Achse *D* ist behufs Kühlung mittels Luft oder Wasser hohl gedacht. Der Trichter *C* dient zur Aufnahme des Bicarbonats. An der die Kammer *G* nach oben abschliessenden, im Ofengemäuer ruhenden Platte *F* sind Streicher *S* angebracht, welche das Bicarbonat nach der in der Mitte von *A* befindlichen Ablauföffnung *H* schaffen, während ein gleichfalls an *F* angebrachter, entgegengesetzt wirkender Streicher *R* (oder

deren mehrere) einen Theil des schon heissen Bicarbonats wieder nach dem Umfang von A zurückschafft. Dieses nach dem Umfang der Platte A gedrängte Bicarbonat wird durch ein vom Schneckengetriebe b bewegtes Flügelrad V_1 auf der Platte A gleichmässig ausgebreitet, während ein zweites, in gleicher Weise angetriebenes Flügelrad V_2 eine

Fig. 418.

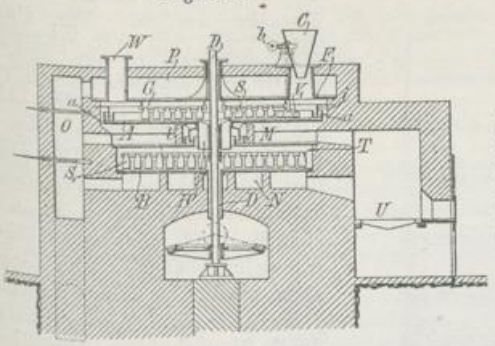
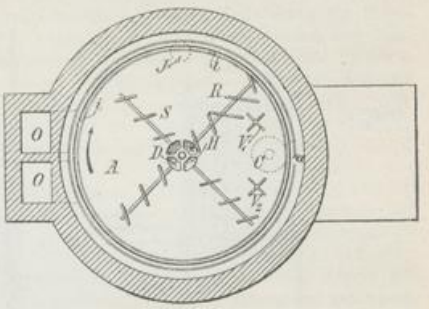


Fig. 419.



innige Mischung desselben mit dem durch Trichter C eingeführten frischen Bicarbonat bewirkt. Das Trockengut fällt in dem Raum T auf die Platte B, um von hier vermittels eines um die Achse D rotirenden Streichersystems S_1 bekannter Anordnung als fertig calcinirte Soda nach dem Ausgang J geschafft zu werden. Die von der gemeinschaftlichen Feuerung U, welche auch für jede Kammer gesondert sein kann, kommenden Heizgase durchziehen zunächst die beiden Rauchkammern M und N, vereinigen sich in O und durchstreifen hierauf die oberste Kammer P und gehen dann nach dem Kamin. Ein aus dem Trockenraum G durch die Ofendecke gehendes Rohr W dient zum Abführen der bei dem Calciniren des Bicarbonats sich bildenden Gase und Dämpfe. — Bei Inbetriebsetzung des Ofens ist zunächst von vornherein auf den Teller A eine Schicht bereits trockenen Bicarbonats aufzubringen, ehe mit dem eigentlichen Trocknen des frischen Bicarbonats begonnen wird. Gegen die gemauerte Ofenwand ist der Rand der Platte A durch einen Ring i von winkelförmigem Querschnitt abgedichtet, dessen nach unten gerichteter Steg in das in eine Rille a der Platte A eingebrachte Dichtungsmittel taucht. In ähnlicher Weise ist der Ablauf H durch einen Ring l gegen den Feuerkanal M abgedichtet.

Zersetzung der Salmiaklaugen durch Kalk. In den von Bicarbonat getrennten Laugen und Waschwässern ist das Ammoniak als Carbonat und Chlorid vorhanden. Es wird zuerst die Flüssigkeit für sich erhitzt, um das Ammoncarbonat möglichst zu verjagen, worauf der Kalkzusatz erfolgt. Die Schwierigkeit des Destillirens besteht in dem Auftreten grosser Schlammmengen, welche aus den Unreinheiten des Kalkes, überschüssigem Aetzkalk, sowie Calciumsulfat und -carbonat bestehen. Sehr gut bewährt haben sich zur Destillation dieselben einfachen Kessel mit kegelförmigem Untertheil, welche zur Carbonisation in Verwendung; nur die Siebboden fallen hier fort. Das Fassungsvermögen der Destillirkessel ist gewöhnlich etwas grösser als das der Absorber, da die Flüssigkeitsmengen grösser sind. Zu den Salmiaklaugen treten ausser den Waschwässern noch das Wasser der Kalkmilch und das durch Verflüssigung des zum Kochen verwendeten Dampfes entstehende Wasser verdünnend hinzu. Man verwendet meistens wohl directen Dampf zum Kochen; hierzu kann zweckmässig der Maschinenabdampf genommen werden, jedoch nur dann, wenn der Druck in den Destillirkesseln nicht zu gross ist. — Die aus dem letzten Destillirkessel

abgehenden Dämpfe dürfen nicht direct in die Soole geleitet werden, da diese sonst zu sehr verdünnt würde. Man leitet die Dämpfe daher zuerst in einen Kühler, in welchem der grösste Theil des Wasserdampfes verflüssigt wird und stetig wieder in den Kessel zurückläuft. Die auf diese Weise möglichst getrockneten Ammoniakdämpfe gelangen in eine Colonne, in welcher sie von entgegenrieselnder Soole absorbirt werden. Fig. 420 zeigt einen aus drei Theilen bestehenden Kühler mit Längsschnitt; das mittlere Stück hat die Einrichtung eines Oberflächencondensators. Die aus dem Destillirkessel kommenden Dämpfe treten durch *a* ein und steigen durch die mit Kühlwasser umgebenen Rohre *r* nach oben, um durch *c* zu entweichen. Das condensirte Wasser läuft durch *b* nach dem Destillirkessel zurück. — Die erwähnte Colonne, in welcher die Ammoniakdämpfe absorbirt werden, kann beliebig construirt sein. Fig. 421 zeigt eine bewährte Form; die Ammoniakdämpfe treten durch *a* ein, während die Soole bei *c* eingepumpt wird und durch *d* abläuft. Die nicht absorbirten Gase entweichen durch *b*, dieselben werden noch gewaschen und gehen dann in die Luft. Wie schon erwähnt ist, führt man in die Colonne auch wohl die aus dem letzten Absorber entweichenden kohlensäurehaltigen Gase ein, um die Kohlensäure möglichst auszunutzen.

Fig. 420.

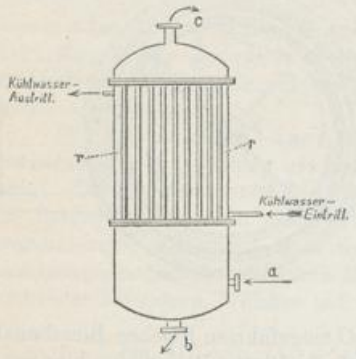


Fig. 421.

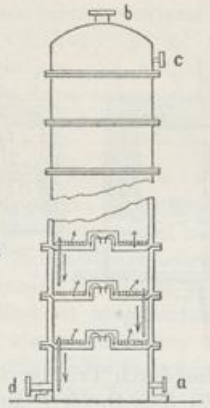
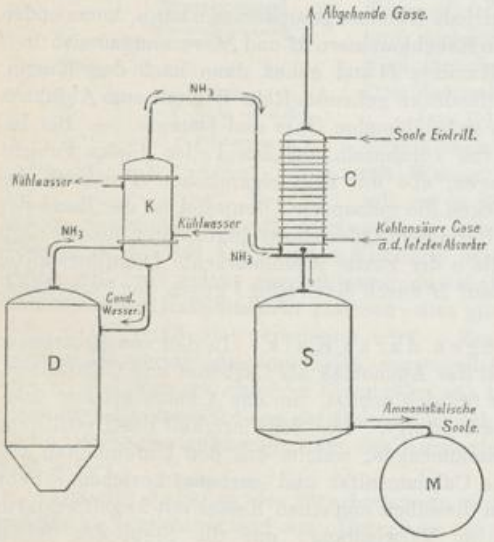


Fig. 422.



D Destillirkessel. *K* Kühler. *C* Colonne. *S* Gefäss mit festem Salz. *M* Drucktopf.

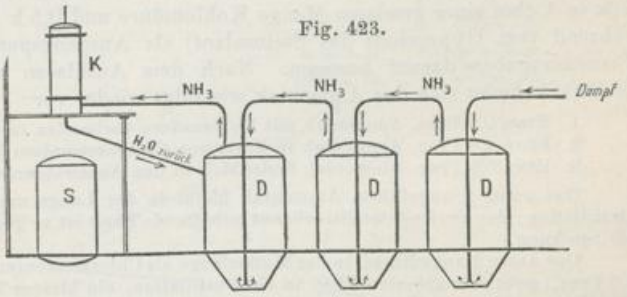
In Fig. 422 ist die Destillation und die damit zusammenhängende Absorption des Ammoniaks schematisch dargestellt. Die Schnelligkeit der Destillation kann verschieden gehalten werden. Im Allgemeinen kann man die Dauer einer Arbeit auf 10 bis 16 Stunden bemessen, einschl. Füllung mit Entleerung. An Kalk wird in vielen Fabriken ein grosser Ueberschuss verbraucht, nämlich bis zu 100 Th. auf 100 Th. Soda, während die Theorie nur 70 Th. eines 90 Proc. Calciumoxyd enthaltenden Kalkes verlangt. Man nimmt gern einen grossen Ueberschuss, um vor Ammoniakverlust sicherer zu sein; mit 80 Th. Kalk lässt sich aber bei guter Aufsicht auskommen.

Verwerthung der Ablauge. Die aus den Destillirkesseln ablaufenden Endlaugen sind je nach der Art des Betriebes verschieden gehaltreich. Unter gewöhnlichen Umständen wird der Gesammtgehalt an Salzen etwa 150 g im Liter betragen, und diese bestehen dann ungefähr aus gleichen Theilen Chlornatrium und Chlorcalcium.

Bekanntlich arbeitet man vielerorts schon seit Jahren an der Aufgabe, die Ablaugen gewinnbringend zu verwerthen. Auf der Ammoniaksodafabrik in Sulzuflen ist es nach Schreib gelungen, eine völlige Verwerthung der Endlaugen zu erreichen. Diese Sodafabrik ist Hilfsbetrieb einer grossen Reisstärkefabrik. Letztere verbraucht grosse Massen Salzsäure zur Ausfällung des Reisklebers aus den alkalischen Laugen, die sich bei der Fabrikation ergeben. Ferner hat die Fabrik Verwendung für bedeutende Mengen einer weissen Erdfarbe zum Streichen der Pappen, aus denen die zur Verpackung der Stärke dienenden Cartons hergestellt werden. Es werden, beiläufig erwähnt, täglich etwa 4500 k Pappen auf etwa 100 000 Cartons verarbeitet. Die genannten Umstände begünstigen folgendes Verfahren, welches übrigens im Princip längst bekannt ist: Die Chlorcalcium enthaltenden Endlaugen werden mit Schwefelsäure versetzt, wodurch der grösste Theil des Kalkes als Calciumsulfat abgeschieden wird. Letzteres fällt hierbei mit 2 Mol. Krystallwasser aus und ist in diesem Zustande ganz ausgezeichnet zum Streichen der Cartonpappen zu verwenden. Es ist dadurch möglich, die Pappen direct auf lithographischem Wege zu bedrucken. An Stelle der Schwefelsäure wird auch saures Natriumsulfat verwendet; in diesem ist die freie Säure billiger als in der Schwefelsäure und ferner ergibt sich durch die gebundene Schwefelsäure eine höhere Ausbeute an Calciumsulfat. Die von letzterem getrennte Flüssigkeit enthält, einerlei ob Schwefelsäure oder saures Sulfat verwendet wird, eine äquivalente Menge freie Salzsäure, allerdings in sehr verdünntem Zustande. Diese geht in die Stärkefabrik, wo sie zum Abstumpfen der alkalischen Laugen dient. Die Verdünnung stört hier nicht. Unter den Verhältnissen stellt sich das Ergebniss so, dass die Fabrik den gefällten schwefelsauren Kalk, von dem sie jährlich etwa 1000 t herstellt, kostenlos hat.

Im Betriebe wird die Soole in die Colonne *C* (Fig. 423 und 424) gehoben. Hier sättigt sie sich mit Ammoniak, wird dabei aber durch den von letzterem mitgerissenen Wasserdampf verdünnt. Sie fliesst daher aus der Colonne abwechselnd in einen der beiden mit festem Salz gefüllten Salzkessel *S*, sättigt sich dabei vollkommen mit Salz und gelangt dann in die Drucktöpfe, von wo sie nach Bedarf in einen der Absorber *A* gedrückt wird. Letztere werden fortwährend von der Kohlensäure durchströmt, wodurch sich Natriumbicarbonat abscheidet. Die aus dem letzten Absorber entweichenden Gase durchstreichen den Kessel *W*, in welchem sie mit Wasser oder dünner Soole gewaschen werden. Letztere Flüssigkeiten nehmen dabei Ammoniak auf und dienen zum Lösen des Salzes. Aus *W* gelangen die Gase in die Colonne *C*, geben hier an das gleichzeitig einströmende Ammoniak noch Kohlensäure ab und entweichen endlich durch den Säurekasten *T* in die Luft. — Der fertige Inhalt eines Absorbers gelangt auf Filter, auf welchen das feste Bicarbonat zurückbleibt, während sich die Mutterlauge sammt dem Waschwasser in Drucktöpfen sammelt. Von hier aus wird sie in die Destillirkessel *D* gefüllt und daselbst mit Kalk verkocht. Das aus den Kesseln *D* entweichende Ammoniak tritt zuerst in den Kühler *K*, um hier möglichst von Wasserdampf befreit zu werden, und wird dann in der Colonne *C* von der entgegenfliessenden Soole absorbirt. In der Skizze sind je drei Absorber und Destillirkessel angegeben.

Fig. 423.



Man kann natürlich auch mehr miteinander verbinden, doch ist es nicht vortheilhaft, mehr als vier zu nehmen, da der Druck sonst zu gross wird. Eine zusammenhängende Einrichtung, wie sie die Abbildung zeigt, kann man als ein System bezeichnen. Je nach der Grösse der einzelnen Apparate eines solchen Systems können damit täglich 5 bis 10 t 98proc. Soda hergestellt werden. Eine weitere Vergrösserung des Systems erscheint nicht praktisch; soll die Fabrikation gesteigert werden, so ist es richtiger, ein weiteres System aufzustellen.

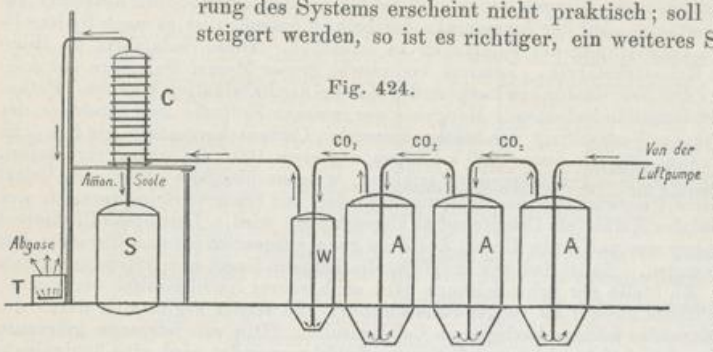


Fig. 424.

Fassbender (J. 1893) verfolgte den Lauf des Ammoniaks. Die Soole wird mit einem Gehalt von 70 k titrirbarem Ammoniak im Cubikcentimeter in dem Ammoniakabsorber angestellt. Diese Fällflüssigkeit gelangt in der zweitobersten Abtheilung der Fällcolonne zur Beschickung, und es wird für je 1 cc Beschickung etwas mehr wie $^1/_6$ cc gereinigte frische Soole in der obersten Colonnenabtheilung vorgeschlagen, welche zum Waschen der Colonnengase vor ihrer Ausströmung aus dem Apparate dient. Erst in der dritten Abtheilung findet die Mischung des Inhaltes der beiden oberen statt und ist nun der weitere Gang des Processes ein solcher, wie wenn man Soole, welche 6 Proc. Ammoniak titrirt, verwendet hätte, wovon aber nur wenig Ammoniak von den Ausströmungsgasen mitgerissen wurde. Es ist deshalb eine 6 Proc. Ammoniak titrirende Soole, mit etwa 270 k Kochsalz in 1 cbm einer gewissen Menge Kohlensäure und 0,5 k Ammoniak als Sulfat (herrührend vom Gypsgehalt des Steinsalzes) als Ausgangspunkt angenommen und alle Procentangaben darauf bezogen. Nach dem Ausblasen dieser beschriebenen Fällflüssigkeit findet sich das Ammoniak wie folgt wieder vor:

1. Etwa 0,9 Proc. Ammoniak mit Kohlensäure verbunden in der Mutterlauge.
2. Etwa 4,6 Proc. Ammoniak in Form von Chlorammonium in der Mutterlauge.
3. Etwa 0,5 Proc. Ammoniak findet sich in den Ausströmungsgasen der Colonne.

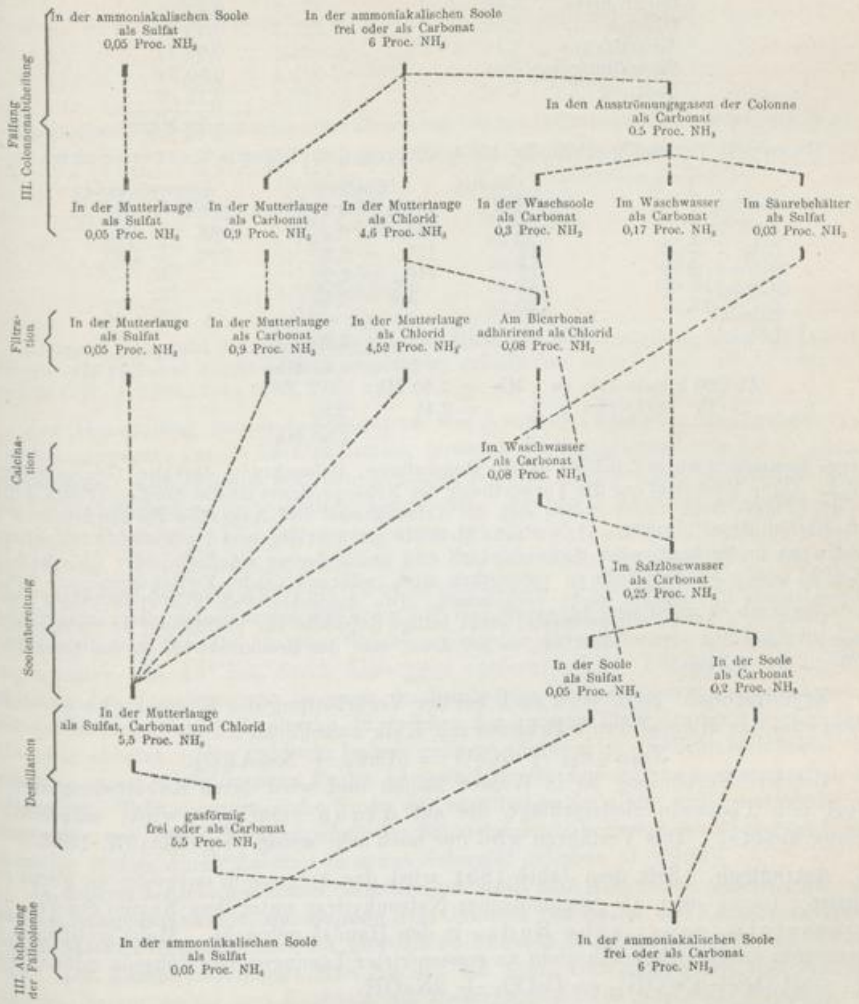
Das unter 1 angeführte Ammoniak bleibt in der Lauge und geht mit derselben in die Destillation; der am feuchten Bicarbonat anhaftende Theil ist so gering, dass er unberücksichtigt bleiben kann.

Das unter 2 angeführte, in der Mutterlauge als Chlorammonium enthaltene Ammoniak (etwa 4,6 Proc.) geht zum grössten Theil in die Destillation, ein kleiner Theil haftet an dem feuchten Bicarbonat und bewirkt neben unzersetztem Chlornatrium, dass die calcinirte Soda statt volle 100° nur 97 bis 99° zeigt (entsprechend 0,046 bis 0,138 Proc. Ammoniak), hierfür wird 0,08 Proc. Ammoniak gesetzt, dasselbe findet sich in den aus dem Calcinirapparat abgesaugten Gasen vor; es wird von Wasser absorbirt, welches zur Soolenbereitung dient.

Das unter 3 angeführte Ammoniak wird von den Ausströmungsgasen der Colonne in einen Waschapparat transportirt, wo etwa 0,3 Proc. Ammoniak von Soole aufgenommen wurden, welche unmittelbar darauf behufs Bildung von Fällflüssigkeit in den Ammoniakabsorber gelangt; die unabsorbirten 0,2 Proc. Ammoniak gehen mit den Ausströmungsgasen in einen zweiten Waschapparat, wo etwa 0,17 Proc. von Wasser aufgenommen wird, welches zur Soolenbereitung dient, und welches gemeinschaftlich mit dem unter 2 angeführten Ammoniak des Calcinirapparates die Reinigung der Soole von Gyps bewirkt, bez. in der frischen Soole in Form von Carbonat gelöst bleibt. Der Rest von etwa 0,03 Proc. wird in einem Säurebehälter zurückgehalten.

Diese Angaben sind in dem Schema S. 493 zusammengestellt; es ist der Einfachheit wegen auf den Ammoniakverlust in den verschiedenen Stationen keine Rücksicht genommen worden,

weshalb auch ein Hinzufügen von Ammoniak in der Destillation behufs Ausgleichung dieser Betriebsverluste unterbleiben musste. Ebenfalls ist angenommen, dass alle Antheile Ammoniak, die bei Beginn des Kreislaufes ihre Wanderung nach den verschiedenen Apparaten antreten, in gleicher Zeit ihren Kreislauf vollenden; dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, z. B. braucht der



Theil Ammoniak, welcher durch den Calcinirapparat zur Soolenbereitung geht, mehr Zeit wie der Theil, welcher von den Ausströmungsgasen der Colonne in den ersten Waschapparat transportirt wird und von dort vermittels der Waschsoole unmittelbar wieder in den Ammoniakabsorber gelangt. —

Die Herstellungskosten der Soda sind natürlich sehr verschieden, da die Preise der Rohstoffe zu verschieden sind. Steinsalz kostet z. B. in Stassfurt 40 Mark, in Westfalen und Rheinland 110 bis 140 Mk. für 10 t. Für 100 k Ammoniaksoda gibt H. Schreib (J. 1895) folgende Kostenrechnung:

Auf die Beschaffenheit des aus dem Hochofen erhaltenen Roheisens ist nicht nur die Beschickung, sondern auch die Temperatur des Ofens und die Art des Hochofenbetriebes überhaupt von grösstem Einflusse. Es scheint, als ob sich im Hochofen zuerst weisses Roheisen bildet und dass dieses erst bei sehr gesteigerter Temperatur in graues Roheisen überzugehen vermag. Findet die Reduction bei einem richtigen Verhältniss zwischen Erz, Zuschlag und Brennstoff statt, so wird der Gang des Hochofens ein garer (Gargang) genannt. Man erhält dadurch ein Roheisen mit gehörigem Kohlenstoffgehalt, vorherrschend weisses Roheisen. Die Schlacke ist bei diesem Gange niemals dunkel gefärbt, weil sie nur wenig Eisenoxydul enthält. Wenn in Folge von vorherrschendem Erze, also von mangelndem Brennstoff, die Temperatur, welche zur vollständigen Kohlung des Eisens erforderlich ist, nicht erreicht wird, so findet nicht selten nur unvollständige Reduction statt, indem eine grosse Menge von Eisenoxydul in die Schlacke geht und derselben eine dunkle Farbe ertheilt. Der Gang des Ofens wird in diesem Falle ein übersetzter oder scharfer Rohgang genannt. Durch überwiegenden Brennstoff, wodurch die Hitze im Hochofen zu sehr gesteigert wird, wird ein heisser, hitziger oder übergarer Gang des Hochofens hervorgebracht und graues Roheisen gebildet.

Bei Herstellung von sog. Thomaseisen (S. 209) wird bei garem Gang sämmtlicher Phosphor bis auf einen verschwindend kleinen Theil (0,05 bis 0,1 Proc. in der Schlacke) reducirt und geht in das Roheisen, mag die Schlacke sauer oder basisch sein; wenn der Ofengang kälter und das Roheisen matt wird, steigt sofort der Phosphorgehalt der Schlacke, unter Umständen bis auf 0,7 Proc. Es scheint, dass bei kaltem Ofengang ein Theil des Phosphors aus dem Roheisen vor der Form verbrennt und in die Schlacke geht, während bei garem Ofengang der höhere Silicium- und Kohlenstoffgehalt des Roheisens den Phosphor vor Verbrennung schützt. Dieselbe Phosphorverbrennung findet beim Kupolofenschmelzen statt; in der Kupolofenschlacke von Thomaswerken werden 1 bis 2 Proc. Phosphor gefunden (J. 1894, 183).

2) Untersuchung von Eisen und Stahl[1]).

Besonders wichtig ist die Bestimmung des Kohlenstoffes[2]), Siliciums[3]), Phosphors[4]), Schwefels[5]), Mangans[6]), weniger die des Arsens[7]), Wolframs (J. 1898), Chroms[8]), und Titans. Neuerdings gewinnt auch die mikroskopische Untersuchung an Bedeutung[9]). Vorsicht erfordert die Probenahme[10]).

Bei der Bestimmung des gesammten Kohlenstoffes im Eisen nach dem Wöhler'schen Verfahren, durch Erhitzen der Probe im Chlorstrome und Verbrennen des Rückstandes zur Ueberführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure erhält man nach Gintl zu niedrige Zahlen, weil es nicht möglich ist, durch die gewöhnlichen Mittel den Chlorstrom völlig frei von Sauerstoff zu erhalten, vielleicht in Folge von Chloroxydationsstufen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bilden. Diese Fehlerquelle wird dadurch vermieden, dass man den durch Waschen und sorgfältiges Trocknen von beigemengtem Chlorwasserstoff und Wasserdampf befreiten Chlorstrom über eine etwa 10 cm lange, im Glühen erhaltene Schicht linsengrosser Stückchen von Holzkohle streichen lässt, welche man vorher im Chlorstrom ausgeglüht hat, und erst das so gereinigte Gas auf das zu untersuchende Eisen, welches als Borspäne verwendet werden kann, zur Einwirkung bringt. Ullgreen oxydirt den Kohlenstoff mit Chromsäure und wiegt die gebildete Kohlensäure, Wiborgh misst dieselbe; das Verfahren wurde von Reiss (J. 1888, 191), Lunge (J. 1891, 128; 1893, 183; 1898, 115) und Corleis (J. 1894) verbessert.

---

1) Auf den betreffenden Abschnitt in den „Jahresberichten" für 1880 bis 1890 sei besonders verwiesen.

2) J. 1893, 184; 1894, 141; 1895, 113; 1896, 106; 1897, 160; 1898, 115.

3) J. 1893, 206; 1895, 135; 1897, 185.

4) J. 1893, 189; 1895, 133; 1896, 107; 1897, 181.

5) J. 1893, 205; 1896, 106; 1897, 182; 1898, 119.

6) J. 1893, 212; 1896, 103; 1898, 121.

7) J. 1889, 178; 1895, 135.

8) J. 1883, 209; 1898, 124.

9) Vgl. S. 215.

10) J. 1895, 126; 1897, 119.

Zur Bestimmung des als Graphit vorhandenen Kohlenstoffes wird meist die Probe unter Luftabschluss in verdünnter Salzsäure gelöst, der zurückbleibende Kohlenstoff ausgewaschen und gewogen. Der gebundene Kohlenstoff ergibt sich als Rest. Eggertz bestimmt den gebundenen Kohlenstoff durch Lösen der Probe in Salpetersäure und Vergleichen der entstehenden Färbung mit bekannten Proben (J. 1886, 17). Das Verfahren eignet sich namentlich für die Betriebsaufsicht. (J. 1888, 188.)

Die Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen geschieht durch Kochen der Probe mit Salzsäure, Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Permanganatlösung, Kochen derselben mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Im Filtrat von dem Baryumsulfat kann das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Der beim Lösen der Stahlprobe verbleibende Rückstand erhält keinen Schwefel, wenn genügend Salzsäure verwendet und $^1/_2$ Stunde gekocht wurde. Die Lösung hält dann auch keinen Schwefelwasserstoff zurück. Zur Bestimmung des Siliciums wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Lösung des Stahles in Salzsäure verwendet. Bei dieser Auflösung bildet sich kein Siliciumwasserstoff, sondern sämmtliches Silicium des Stahles wird zu Kieselsäure oxydirt.

Zur Bestimmung des Phosphors wird die Probe in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, schwach geglüht, wieder gelöst, die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Abschleudern geschätzt (J. 1890, 230) oder in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamischung gefällt. Auf die zahlreichen sonstigen Vorschläge muss verwiesen werden.

Ausser den S. 176 angegebenen Analysen von Roheisen mögen noch folgende angeführt werden:

	I		II	III
Graphit	2,171	Kohlenstoff	4,323	4,166
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,086	Schwefel	0,014	0,035
Phosphor	0,459	Phosphor	0,059	0,090
Schwefel	0,036	Silicium	0,997	0,584
Silicium	3,265	Mangan	10,707	5,920
Mangan	0,388	Kobalt	Spur	Spur
Aluminium	0,028	Nickel	0,016	Spur
Chrom	0,027	Kupfer	0,066	0,046
Vanadin	0,012	Kalium	0,063	—
Kupfer	0,009	Aluminium	0,077	0,068
Arsen	0,015	Calcium	0,091	Spur
Antimon	0,011	Magnesium	0,045	0,058
Kobalt, Nickel	0,035	Titan	0,006	—
Zink	Spur	Arsen	0,007	0,032
Calcium	0,072	Antimon	0,004	0,026
Magnesium	0,100	Zinn	—	
Titan	0,024	Stickstoff	0,014	—
		Sauerstoff in Schlacke	0,665	—

I. Schwarzes Roheisen. II. Spiegeleisen von Lohe nach Fresenius. III. Spiegeleisen von St. Louis.

3) Eisengiesserei.

Obgleich das Giessen direkt aus dem Hochofen (Hochofenguss) geschehen kann, zieht man fast immer vor, die Flossen oder Gänze umzuschmelzen (Umschmelzebetrieb); dies geschieht entweder in Tiegeln, in Schachtöfen oder in Herdflammöfen. Weitaus am meisten werden Schachtöfen, sog. Kupolöfen verwendet [1]).

1) Noch im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde selten umgeschmolzenes Eisen verwendet, welches in Tiegeln geschmolzen wurde. Réaumur (1722) bemerkte, dass das Eisen voraussichtlich auch in unmittelbarer Berührung mit brennenden Kohlen zum Schmelzen gebracht werden könne. Etwa um dieselbe Zeit fingen Hausirer an, in tragbaren Oefen Eisen zu schmelzen, um Töpfe daraus zu giessen. Der erste feststehende Schachtofen scheint 1790 in England von Wilkinson ausgeführt worden zu sein. Um die Gicht vor vermeintlichen Wärmeverlusten und die Arbeiter vor der strahlenden Hitze der Gichtflamme zu schützen, überdeckte man die Gicht vermuthlich mit einer gemauerten Kuppel „cupola", in deren Scheitel die Austrittsöffnung für die Gase angebracht war, und benannte alsdann hiernach den ganzen Ofen.

Theil ist eine Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, wobei Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Wenn die abgedampfte Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein zertheilten Graphit (J. 1880, 307).

Für die Oxydation der Schwefelverbindungen bei der Herstellung von Aetznatron gibt G. Lunge, auf Grund umfassender Versuche (J. 1883, 333) folgenden Rath: Man oxydire zunächst alles Schwefelnatrium durch Luftsauerstoff zu Thiosulfat. Selbst wenn dies nicht billiger zu stehen käme, als Salpeter, so hätte man den Vortheil davon, dass das Eisen der Gefässe dabei weniger angegriffen wird. Das Thiosulfat oxydirt sich durch Luft erst bei höherer Temperatur und nur langsam, indem es erst in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zerfällt. Man beschleunigt daher seine Oxydation, indem man Salpeter zusetzt. Es nützt nichts, dies bei Temperaturen zu thun, bei denen das Thiosulfat noch nicht zerfallen ist; eine praktische Regel wäre die, mit dem Salpeterzusatze anzufangen, sobald bei Erhöhung der Temperatur von Neuem eine Reaction auf Na_2S eintritt, und dann allmählich kleine Portionen zuzusetzen; dadurch vermeidet man, den Salpeter zu lange in Berührung mit Eisen zu lassen, wodurch der Verlust an ersterem und die Abnutzung der Gefässe verringert wird; auch scheint dies sonst Vortheile darzubieten. Mit dem Salpeterzusatz hört man aber auf, sobald weder Schwefelnatrium noch Thiosulfat mehr vorhanden ist, was bei etwa 300 bis 360° eintreten wird. Unter diesen Umständen wird die günstigste Wirkung, nämlich die Bildung von Ammoniak als Hauptreaction, erzielt werden. Der Theorie nach wäre das ja auch darum viel günstiger, weil man das Ammoniak wieder gewinnen könnte, und man sollte so etwas nie von vornherein als unmöglich hinstellen; doch ist die Hoffnung auf eine ökonomische Lösung dieser Aufgabe nur schwach. Man hätte nun allen Schwefel als Sulfit, ein wenig auch schon als Sulfat. Schon durch Ausschöpfen der Salze wird man einen Theil des Sulfites neben dem Sulfat entfernen können; die Hauptmenge wird man beim Schmelzen oxydiren müssen, besser aber nicht durch Salpeter, der jetzt meist in Stickstoff übergehen würde, sondern durch Einblasen eines Luftstroms. —

Nachfolgende Analysen stammen aus einer Fabrik, in welcher man vorher schon durch Luft entschwefelte Sodarohlauge beim Causticiren mittels eines Luftstromes umrührte. Davon

		Mit Luftstrom causticirt					
		I. Rohlauge	II. Caust. Lauge	III. Eingedampft vor Salpeterzusatz	IV. Schmelzlauge	V. Ausschöpfsalze	VI. Klärsalze
		g im Liter				g in k	
Natronhydrat	$NaOH$	52,0	102,5	267,1	751,6	261,1	283,9
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	295,4	32,9	77,2	34,1	365,6	241,1
Natriumsulfid	Na_2S	0	0	0	0	0	0
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3$	5,7	2,9	7,1	10,6	5,6	6,0
Natriumsulfit	Na_2SO_3	—	—	—	5,6	4,1	71,1
Natriumsulfat	Na_2SO_4	4,5	2,5	6,7	2,5	38,9	92,1
Natriumchlorid	$NaCl$	3,1	1,4	3,6	10,6	5,2	4,4
Natriumnitrit	$NaNO_2$	—	—	—	4,7	0	0
Unlösliches		—	—	—	—	1,0	6,2
Natriumferrocyanid	Na_4FeCy_6	Spur	Spur	Spur	—	0	0
Wasser u. dgl.		941,3	991,6	939,3	722,0	318,5	295,2
	Summe	1302,0	1133,8	1301,0	1541,7	1000,0	1000,0

ist I. entschwefelte Rohlauge; scheidet bei 20,5° Krystalle ab, bei 24° klar. Spec. Gew. bei 24°: 1,302. Siedp. 120°. II. Lauge I verdünnt und causticirt. Flüssigkeit klar bis auf einen kleinen Rückstand von Eisenoxyd. Spec. Gew. bei 20°: 1,1338. Siedp. 110°. III. Lauge II auf 28° B. eingedampft vor Zusatz von Salpeter. Klar bis auf einen unbedeutenden graulichen Rückstand; bei 20° spec. Gew. 1,301; Siedp. 120°. IV. Lauge III mit Salpeterzusatz eingedampft und geklärt, fertig für den Schmelzkessel. Spec. Gew. bei 18,5°: 1,5417; Siedp. 150°. V. Salz, welches beim Eindampfen der Lauge III ausgeschöpft wurde. Grauweiss, gleichförmig, in Wasser bis auf 0,1 Proc. Rückstand (wesentlich Eisenoxyd) löslich. VI. Salz, das beim Stehen der Lauge IV in den Klärkästen ausfiel. Hiervon war etwa ein Viertel Flüssigkeit, welche man abgoss; es hinterblieb eine schmutzige, dickbreiige Masse, die gut gemischt wurde.

Nach Jurisch (J. 1898) zeigte sich ein Fass Aetznatron aus der neueingerichteten Aetznatronanlage einer österreichischen Ammoniaksodafabrik beim Oeffnen licht fleischfarbig. In der Mitte war ein Kern von grauen Farben bis bläulichgrün vorhanden, auch waren die Färbungen dunkler. Stücke aus dem Mantel lieferten eine gelbliche Lösung und ergaben folgende Analyse (II). Aus dem Kern wurden zur Analyse (II a) nur dunkelgraue Stücke genommen.

	II	II a
HNaO	84,220 Proc.	84,174 Proc.
Na_2CO_3	8,353	6,807
Na_4SiO_4	0,831	1,669
NaCl	4,692	4,456
Na_2SO_4	3,381	2,900
Na_2SO_3	0,003	0,001
$Na_2S_2O_3$	0,002	0,001
Na_2S	0	0
Fe_2O_3	0,002	0,016
Al_2O_3	0,008	0,018
Mn_2O_3	0,007	0,017
CaO	0,013	0,174
MgO	0,006	0,006
CuO	—	0,007
KCl	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	101,518 Proc.	100,246 Proc.

	Proc.	Proc.
Titer des Natriumhydroxyds	111,590 Na_2CO_3	111,530 Na_2CO_3
Titer des Carbonats und Silicats	9,310 Na_2CO_3	8,730 Na_2CO_3
Alkalimetrischer Titer	120,900 Na_2CO_3	120,260 Na_2CO_3

	Proc.	Proc.
Titer des Silicats allein	0,957 Na_2CO_3	1,923 Na_2CO_3
Kieselsäure	0,271 SiO_2	0,544 SiO_2
Oxydirt, Gesammtsulfat	3,388 Na_2SO_4	2,903 Na_2SO_4
Erdige und metallische Verunreinigung	0,036	0,238

Das NaCl ist aus der Chlorbestimmung berechnet und umfasst auch das KCl.

Das Kupferoxyd stammt aus dem Robert-Vacuumapparat. Daraus ergibt sich, dass im Kern die erdigen und metallischen Verunreinigungen sich anhäufen und hier etwa zehnmal so reichlich vorhanden sind als im Mantel. — Um den Kern möglichst klein zu machen oder gar zum Verschwinden zu bringen, muss man daher das fertig geschmolzene Aetznatron vor dem Packen möglichst gut klären lassen und dafür sorgen, dass der Bodensatz während des Ausschöpfens nicht aufgerührt wird.

Deacon und Hurter wollen zur Zersetzung des Schwefelnatriums durch die Laugen einen schwachen elektrischen Strom leiten. Der Schwefel setzt sich auf der Anode ab, welche durch Bürsten u. dgl. reingehalten wird, an der Kathode bildet sich die entsprechende Menge Natriumhydrat. Durch stärkere Ströme (auf 1 qm Elektrode 30 bis 50 Amp.) wird das Schwefelnatrium sofort in Sulfat verwandelt. Zur Vermeidung von Polarisationen verwendet man Wechselströme oder bewegte Elektroden (vgl. J. 1880, 297; 1883, 1308). (Fraglich.)

Gehalt von Aetznatronlaugen nach dem spec. Gewicht bei 15°.

Spec. Gew.	Baumé	Proc. Na_2O	Proc. NaOH	1 cbm enthält k	
				Na_2O	NaOH
1,007	1	0,47	0,61	4	6
1,029	4	2,10	2,71	22	28
1,045	6	3,10	4,00	32	42
1,060	8	4,10	5,29	43	56
1,075	10	5,08	6,55	55	70
1,091	12	6,20	8,00	68	87
1,108	14	7,30	9,42	81	104
1,125	16	8,50	10,97	96	123
1,142	18	9,80	12,64	112	144
1,162	20	11,14	14,37	129	167
1,180	22	12,33	15,91	146	188
1,200	24	13,70	17,67	164	212
1,220	26	15,18	19,58	185	239
1,241	28	16,76	21,42	208	266
1,263	30	18,35	23,67	232	299
1,285	32	20,00	25,80	257	332
1,308	34	21,55	27,80	282	364
1,332	36	23,20	29,93	309	399
1,357	38	25,17	32,47	342	441
1,383	40	27,10	34,96	375	483
1,410	42	29,05	37,47	410	528
1,438	44	31,00	39,99	446	575
1,468	46	33,20	42,83	487	629
1,498	48	35,70	46,15	535	691
1,530	50	38,00	49,02	581	750

Das Aetznatron findet seine Hauptanwendung in der Seifenfabrikation, in der Verarbeitung und Reinigung der Producte der trockenen Destillation der Braunkohle u. dgl. zum Zwecke der Darstellung von Paraffin, Solaröl und Carbolsäure, zum Reinigen des Petroleums, zur Bereitung des Natronwasserglases und zur Erzeugung der Holzcellulose für die Papierfabriken und der Fabrikation des Alizarins, des Resorcins u. dgl.

Darstellung von Alkalisuperoxyd. Nach E. de Haën werden die Alkalinitrate mit Kalk oder Magnesia gemischt, indem man auf 100 Th. Salpeter etwa 70 bis 90 Th. Magnesia bez. Kalk nimmt. In feuerfesten Gefässen steigender Hitze ausgesetzt, beginnt die Masse bei Dunkelrothglut nitrose Gase zu entwickeln, die schliesslich bei Rothglut allmählich durch Sauerstoff und Stickstoff verdrängt werden. Bei heller Rothglut ist die Zersetzung vollendet. Die erhaltene graue poröse Masse wird bei einer zwischen 300 und 500° liegenden Temperatur mit trockener und kohlensäurefreier Luft behandelt, wobei das Alkalioxyd in Superoxyd übergeht. Trägt man nun die gepulverte Masse unter Rühren in kaltes Wasser ein, so erhält man nach Entfernung des unlöslichen Kalks oder der Magnesia eine Superoxydlösung, die direct zum Bleichen verwendet werden kann. Lässt man die Superoxydlösung mit dem Kalk- oder Magnesiumniederschlag unter beständigem Rühren zusammen, so setzt sie sich mit dem Kalk vollständig und mit der Magnesia unvollständig zu Alkalihydrat und Calcium- bez. Magnesiumsuperoxyd um. Es kann jedoch auch die klare Superoxydlösung mit löslichen Calcium-, Strontium- oder Baryumsalzen oder deren Hydraten versetzt werden, wodurch die Erdalkalisuperoxydhydrate unlöslich ausfallen.

Der Apparat zur Herstellung von Natriumsuperoxyd von H. Neuendorf (J. 1897) besteht aus einem System von flachen Metallkästen, die so angeordnet sind, dass sie von den Feuergasen eines Ofens umspült und auf einer Temperatur

von etwa 400° erhalten werden. Gusseiserne Kammern K (Fig. 425 u. 426), die nach aussen durch mit Asbest abgedichtete Thüren T verschlossen sind, enthalten die flachen Kästen C, die zur Aufnahme des Natriums dienen. Die Kammern sind mit Stutzen S für den Lufteintritt und -austritt versehen und können durch Krümmer nach Belieben unter einander mit einer Centralluftleitung L und einer Centralableitung L_1 verbunden werden. Die Schaltung ist so angenommen,

Fig. 425.

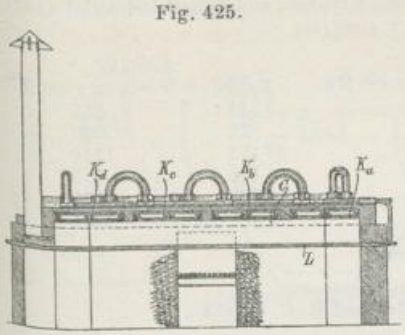
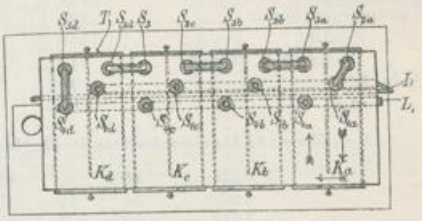


Fig. 426.



dass die Luft von der Leitung L durch die Stutzen S_{1a} und S_{2a} in die Kammer K_a eintritt, von dieser durch S_{3a} und S_{2b} in Kammer K_b u. s. w., bis sie endlich durch S_{4d} und Ableitung L_1 den Ofen verlässt. Die Schaltung lässt sich so bewerkstelligen, dass jede der Kammern in cyklischer Vertauschung als erste in den Kreislauf eingefügt werden kann. Es ist dann jedesmal die vorhergehende Kammer diejenige, bei der der Luftaustritt stattfindet. Die Kammern sind durch Scheidewände in der Längsrichtung getheilt, so dass der Luftstrom den durch Pfeile, wie in K_a, bezeichneten Weg zu nehmen hat. Sobald der Ofen genügende Temperatur zeigt, werden sämmtliche Kästen, mit Natrium beschickt, in die Kammern geschoben und die Thüren luftdicht geschlossen. Die Schaltung wird so eingestellt, dass die Luft in Kammer K_a eintritt, alle Kammern bis K_d passirt und aus Kammer K_d austritt. Nach gehöriger Zeit wird Kammer K_a geöffnet, der Kasten entleert und frisch beschickt und die Schaltung geändert, so dass die Luft nunmehr den Weg $K_b\ K_c\ K_d\ K_a$ nimmt. In gleichen Zwischenräumen werden jetzt die anderen Kammern beschickt und entleert, so dass jedesmal die letztbeschickte Kammer den austretenden und die demnächst zu entleerende Kammer den eintretenden Luftstrom erhält. Es empfiehlt sich, die zutretende Luft, die getrocknet und kohlensäurefrei gemacht sein muss, vorher auf 350 bis 400° zu erwärmen (J. 1897).

Natriumbicarbonat (zweifach-kohlensaures Natron), $NaHCO_3$, wird dargestellt, indem man gewaschene Kohlensäure durch eine Auflösung von Natriumcarbonat leitet. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Bicarbonat als krystallinisches Pulver aus, war sie verdünnt, so erhält man grosse Krystalle. Da Kohlensäure jedoch nur langsam von der Lösung absorbirt wird, so ist es vortheilhafter, die Kohlensäure auf das krystallisirte oder zum Theil verwitterte Natriumbicarbonat einwirken zu lassen. Man nimmt ein Gemenge von 1 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat mit 4 Th. verwittertem Salz oder auch ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichtstheilen und bewirkt die Sättigung dieses Gemenges durch Gährungskohlensäure oder am häufigsten durch beim Brennen von Kalk erhaltene Kohlensäure. Wo Kohlensäure der Erde entströmt, ist die Bereitung dieses Salzes sehr vereinfacht. Das Bicarbonat vom Ammoniaksodaprocess (S. 483) ist meist ammonhaltig.

Gaskell und Hurter wollen das wasserfreie neutrale kohlensaure Natrium durch gleichzeitige Behandlung mit Wasserdampf und Kohlensäure in Bicarbonat überführen.

Das Natriumbicarbonat krystallisirt in monoklinischen Tafeln, reagirt schwach alkalisch und verliert schon bei 70°, sowie beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure und geht in Monocarbonat über. In trockener Luft verwandelt es sich nach und nach in Sesquicarbonat. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 6,0 Th., und bei 15° 8,85 Th. Natriumbicarbonat. Man benutzt es zur Entwickelung von Kohlensäure bei der Herstellung von moussirenden Getränken, bei der Bereitung von Brot ohne Gährung (mit Salzsäure oder mit saurem Calciumphosphat), zum Fällen der Thonerde aus der Natrium-Aluminat-Lösung (in der Kryolith- und Bauxit-Industrie) u. dgl.

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands betrugen im J. 1899:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge	Werth in 1000 Mk.	Menge	Werth in 1000 Mk.
Aetznatron	1267 t	253	3 884 t	855
Natriumbicarbonat	190	21	879	220
„ sulfat	7560	227	38 178	1145
„ schwefl. u. hypos.	213	21	5 495	555
Soda, kryst.	92	5	1 705	101
„ calc.	514	49	40 566	3854

Von Krystallsoda kostete in England die Tonne:

Jahr	Lstr.	s.	d.	
1800	44	10	0	T. Bell and R. C. Clapham.
1810	59	1	0	„
1820	36	10	0	„
1830	18	5	0	„
1840	10	2	6	„
1850	5	10	0	„
1860	6	15	0	„
1868	4	2	6	„
1878	3	12	6	E. K. Muspratt.
1889	2	2	6	Newcastle Daily Chronicle.

Chlorindustrie.

Salzsäure, Chlorwasserstoff. Weitaus die meiste Salzsäure wird gewonnen durch Zersetzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure (S. 463), verhältnissmässig wenig bei Herstellung von Potasche aus Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Verfahren und Zersetzung von Chlormagnesium (S. 513). Die entweichenden Dämpfe werden durch Wasser in Lösung gebracht. Dieses geschieht um so leichter und vollständiger, je weniger dieselben mit Verbrennungsgasen u. dgl. gemischt und je niedriger die Temperatur des Wassers ist. 1 g Wasser löst (unter 760 mm Druck) bei

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

Die Salzsäuredämpfe werden meist durch eine grosse Anzahl Thongefässe (Tourilles) in entgegengesetzter Richtung wie das Wasser geleitet, so dass die fast gesättigte Lösung mit den concentrirtesten Gasen in Berührung kommt. Empfehlenswerth ist hierfür die von Pützer (J. 1897) vorgeschlagene Schrägstellung des Verbindungsrohres (Fig. 427) für die Ueberleitung der Flüssigkeit. Die oberen Ansätze werden durch gebogene Thonrohre verbunden. Cellarius (J. 1899) empfiehlt eine längliche niedrige Form der Absorptionsgefässe mit gewölbtem Boden *a* (Fig. 428). Das Gas tritt durch Rohrstutzen *d* in den Absorptionsapparat hinein und aus ihm heraus und wird von einem Apparat in den anderen durch gewellte Rohrstücke *e* und durch Bogenstücke *f* geführt.

Die Wellung der Wandung von den Rohren *e* hat den Zweck, auch bei der Ueberleitung des Gases von einem Apparat zum anderen grosse Kühlflächen zu schaffen. (Vgl. J. 1896, 398.) Der Raumersparniss wegen verwendet man auch oft allein oder am Ende der Tourillreihe Thürme, deren Füllung (Steine oder Koks) mit Wasser berieselt wird. Bewährt haben sich auch hierfür die Plattenthürme (S. 400).

Fig. 427.

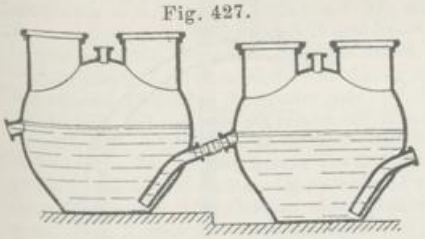
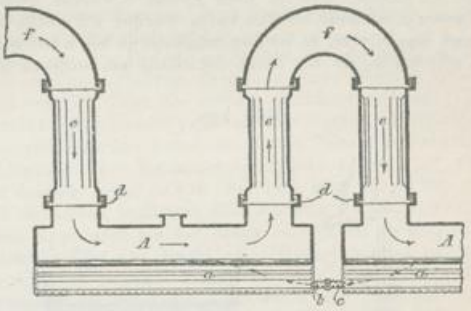


Fig. 428.



Die Herstellung arsenfreier Salzsäure ist leicht durch Destillation mit Eisenchlorür zu erzielen, wobei das Arsen in die ersten Antheile des Destillates übergeht. Man versetzt eine 30- bis 40proc. Säure mit etwas Eisenchlorür, entfernt die bei der Destillation zuerst übergehenden 30 Proc. als arsenhaltig und fängt die dann übergehenden 60 Proc., welche rein sind, gesondert auf. Auf diese Weise erhält man eine 20- bis 30proc. Säure. Es wird ferner empfohlen, das Salzsäuregas mit kochendem Wasser zu waschen (J. 1896, 397).

Die Hebung von Salzsäure (Schwefelsäure, Salpetersäure) auf mässige Höhen wird durch Membranpumpen, Thonpumpen, Emulseure, Pulsometer u. dgl. ausgeführt. Auch für die in eisernen Druckkesseln leicht zu hebende Schwefelsäure sollen die Kuhlmann'schen Vorrichtungen vortheilhaft sein (J. 1887). — Die Vorrichtung von Laurent wird für Schwefelsäure aus einem Gusseisenkessel und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Thongefäss und Thonröhren hergestellt. Fig. 429 und 430 eignen sich besonders für Gusseisen. Der Deckel *a* wird auf den Kessel *b* im ersteren Falle am besten mittels eines Bleiringes, im zweiten Falle mit Kautschuk gedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Thongefässe fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d* und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen Heber *f* verbunden, welcher das Spiel des Apparates bewirkt. Das Speiserohr *g* steht in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muss so hoch aufgestellt sein, dass selbst bei völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter *h* noch eine Flüssigkeitssäule von etwas grösserer Höhe, als die Länge des längeren Hebearmes von *f* beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe *i*, welche auch durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein am unteren Ende von *g* angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz (Bunsen-Ventil) in bekannter Weise ersetzt werden kann, verhindert das Zurücksteigen von Säure nach *h*, während sie in *d* aufsteigt. Das Rohr *d* muss so angelegt sein, dass man es mit dem Heber *f* zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter *h* durch *g* nach *b*, wobei die ohne Unterbrechung von der Luftpumpe her durch *e* einströmende Druckluft durch *f* und *d* entweicht. Sobald sich das Gefäss *b* bis zur oberen Mündung von *f* gefüllt hat, kann die Luft nicht mehr gut hinaus, und entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt in Folge des Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebers (bei *k*) und bringt diesen zum Fliessen, worauf sich sofort das Flüssigkeits-

niveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflussöffnung von *f*, also auf *m* einstellt. Da nun die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmählich und die Flüssigkeit steigt im Rohre *d* auf, während sie in dem Kessel *b* sinkt. Da der Druck auf dem Flüssigkeitsspiegel in *b* auf allen Punkten der gleiche sein muss, und jeder Punkt auch den Gegendruck der Flüssigkeitssäule in *d* auszuhalten hat, so muss die Säure innerhalb des äusseren Heberschenkels von *f* genau ebenso wie in dem Kessel *b* sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schliesslich bei *n* ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende *l*

Fig. 429.

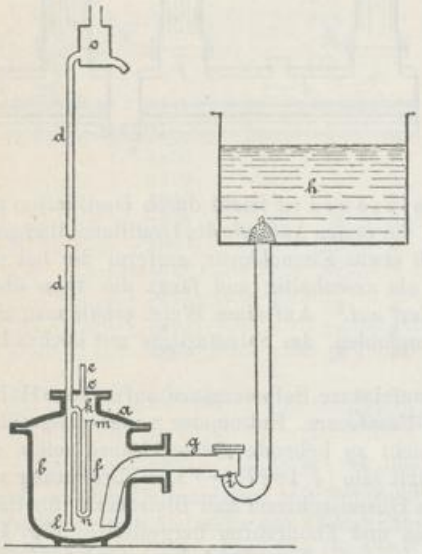
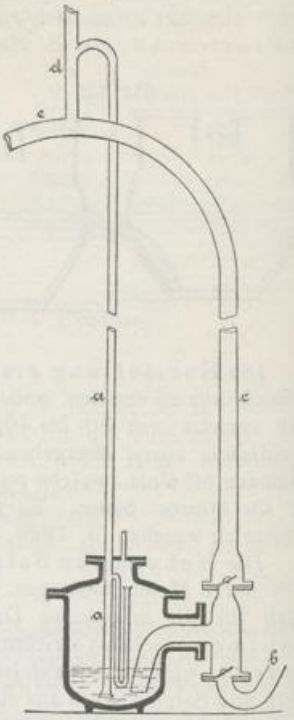


Fig. 430.



des Rohres *d* bis zu einem oberen Ausflusse *o* immer noch etwas grösser als diejenige von dem tiefsten Punkte des Hebers *n* bis zum Ausflusse *o* ist, die Luft die Säure von *n* nach *o* hinauswerfen, der Druck im Innern von *b* wird aufhören, und dieses Gefäss wird sich von Neuem von *h* aus durch *i* und *g* anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei der letzten Wirkung etwas Säure aus *d* nach dem Heber *f* zurückgeflossen wäre und diesen angefüllt hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von *b* und *h* nicht hindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus *h* gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluss aus *o* wegen der Reibung in *d* nicht so stark sein, als dem Volum der bei *e* eintretenden Luft entspricht, so wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in *b* entstehen, und kann schliesslich die Säure im Heber bis an den Punkt *n* gedrückt werden, ehe das äussere Niveau in *b* bis dahin gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch *n* nach *d* und *o* aufsteigen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken kann man aber leicht von aussen hören, wenn man das Ohr an *d* legt und kann dann diesen Uebelstand beheben, indem man zunächst den Durchlufthahn ein wenig schliesst und später auf dem folgenden Wege eine bleibende Regulirung anbringt, die bewirkt, dass der Druck in dem Pulsometer nie höher als einige Centimeter über den zur Hebung im Rohre *d* nöthigen steigt. In dem Druckluftrohr *e*, welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier nicht gezeigten) Abschlusshahn und der Mündung von *e* in dem Deckel *c* eine Flantschenverbindung eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, dass bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, das heisst, dass die Luft im Steigrohre *d* durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengert man das

Loch in dem Kupferscheibchen so weit als nöthig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz zu öffnen, sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er Jahre lang ohne Störung arbeiten, so lange nicht fremde Körper in das Ventil *i* gerathen. — Da man während der Füllung von *b* natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter *h* so hoch wie möglich aufzustellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr *g* recht weit zu nehmen. Die Druckluft muss durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Compressor mit einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so dass der Zeiger des Druckmessers constant bleibt. Die Oeffnung in der durchbohrten Regulirungsscheibe muss auf den höchsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein.

Um Säure auf eine grössere Höhe zu heben, als der Druck der Luftpumpe gestattet, z. B. auf 30 bis 35 m Höhe mit Luft von 4 At., kann man so verfahren, dass man einen zweiten Pulsometer auf mittlerer Höhe aufstellt und beide so regulirt, dass sie richtig zusammenspielen. Es kommt vor Allem darauf an, dass das Ventil *i* richtig functionirt und vermittels eines Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Theil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammerschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° B. und darüber muss es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtheit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt. — Der grosse Vortheil dieses Apparates ist der, dass er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung wirkt; durch Schliessen oder Oeffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger als der Brucheisenwerth der gewöhnlichen Druckkessel. — Fig. 429 stellt ein Pulsometer von 50 *l* Gesammtraum und 40 *l* nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muss 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Theil der Säure zurückfliessen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat (Fig. 430), welcher für grössere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äusseres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventil, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohr *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluss geschieht dann unter dem Drucke der Säule *de* und kann bei grosser Weite des Rohres *c* eine ausserordentlich grosse Leistung ergeben. (J. 1889.)

Eigenschaften. Die Salzsäure bildet eine farblose, häufig durch Eisenchlorid oder organische Stoffe gelblich gefärbte Flüssigkeit von stechendem Geruche. Bei 20° kann das Wasser das 475fache seines Volumens an Chlorwasserstoff absorbiren; die alsdann gesättigte Flüssigkeit enthält 42,85 Proc. Chlorwasserstoff.

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration nach Lunge (J. 1891).

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure		1 *l* enthält g HCl
		Proc. HCl	Proc. 20gräd. Säure	
1,000	0,0	0,16	0,49	16
1,005	0,7	1,15	3,58	12
1,010	1,4	2,14	6,66	22
1,015	2,1	3,12	9,71	32
1,020	2,7	4,13	12,86	42
1,025	3,4	5,15	16,04	53
1,030	4,1	6,15	19,16	64
1,035	4,7	7,15	22,27	74
1,040	5,4	8,16	25,42	85
1,045	6,0	9,16	28,53	96
1,050	6,7	10,17	31,68	107
1,055	7,4	11,18	34,82	118
1,060	8,0	12,19	37,97	129
1,065	8,7	13,19	41,09	141

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure		1 *l* enthält g HCl
		Proc. HCl	Proc. 20gräd. Säure	
1,070	9,4	14,17	44,14	152
1,075	10,0	15,16	47,22	163
1,080	10,6	16,15	50,31	174
1,085	11,2	17,13	53,36	186
1,090	11,9	18,11	56,41	197
1,095	12,4	19,06	59,37	209
1,100	13,0	20,01	62,33	220
1,105	13,6	20,97	65,32	232
1,110	14,2	21,92	68,28	243
1,115	14,9	22,86	71,21	255
1,120	15,4	23,82	74,20	267
1,125	16,0	24,78	77,19	278
1,130	16,5	25,75	80,21	291
1,135	17,1	26,70	83,18	303
1,140	17,7	27,66	86,17	315
1,1425	18,0	28,14	87,66	322
1,145	18,3	28,61	89,13	328
1,150	18,8	29,57	92,11	340
1,152	19,0	29,95	93,30	345
1,155	19,3	30,55	95,17	353
1,160	19,8	31,52	98,19	366
1,163	20,0	32,10	100,00	373
1,165	20,3	32,49	101,21	379
1,170	20,9	33,46	104,24	392
1,171	21,0	33,65	104,82	394
1,175	21,4	34,42	107,22	404
1,180	22,0	35,39	110,24	418
1,185	22,5	36,31	113,11	430
1,190	23,0	37,23	115,98	443
1,195	23,5	38,16	118,87	456
1,200	24,0	39,11	121,84	469

Anwendung. Salzsäure wird besonders zur Darstellung des Chlores, Kaliumchlorates und anderer Chlorpräparate (z. B. Chloralhydrat, Chloroform, Chlorbenzyl, Benzotrichlorid, Chlormethyl) angewendet, sie dient ferner zur Fabrikation des Salmiaks, des Chlorantimons, zur Darstellung der Kohlensäure bei der Mineralwasserfabrikation, in der Farbenfabrikation u. a. m.

Chlor, Chlorkalk und Chlorate.

Zur Herstellung von Chlor wird Braunstein mit Salzsäure erwärmt:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Als Entwickler verwendet man für den Grossbetrieb einen aus Steinplatten hergestellten und mit heissem Theer getränkten Kasten von 1 bis 2 cbm Inhalt. Die Erwärmung geschieht durch Dampf.

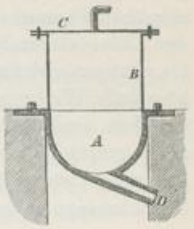
Benutzt man ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure:

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2,$$

so ist starkes Erhitzen erforderlich. Man verwendet dann einen dicken gusseisernen Kessel *A* (Fig. 431), dessen Ablassstutzen *D* mit vorgelegtem Thon und einem Holzstopfen verschlossen wird. Der aufgeschraubte Bleicylinder *B*, dessen Deckel *C* das Gasableitungsrohr trägt, dient als Steigraum. Die Entwickelung des Chlors geht im Kessel *A* vor sich, das Eisen wird, so lange ein Ueberschuss von Braunstein vorhanden ist, nur langsam angegriffen. Ist der Kessel durchgefressen, so ist in kurzer Zeit und

mit geringen Kosten ein neuer eingesetzt. Der Bleicylinder *B* ist am untern Theile, wo das Blei hauptsächlich angegriffen wird, stark verdickt, der obere Theil, der nicht mehr mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, überzieht sich bald mit einer dicken Schicht von Chlorblei und wird dann wenig mehr angegriffen. Die Lauge wird aus dem Stutzen *D* abgelassen, das Gefäss jedesmal mit Wasser gut nachgespült (J. 1887).

Fig. 431.



Die Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds geschieht meist nach dem Verfahren von W. Weldon (J. 1868), nach welchem zu den wesentlich aus Manganchlorür bestehenden Laugen, nachdem daraus durch Calciumcarbonat Eisenoxyd, Thonerde und Schwefelsäure (als Gyps) gefällt wurde, auf 1 Mol. Manganchlorür etwa 2 Mol. Kalkhydrat gesetzt werden, worauf in das aus Manganoxydul, Kalkhydrat und Chlorcalcium bestehende und durch einen Dampfstrom auf 50 bis 70° gebrachte Gemisch atmosphärische Luft eingepresst wird. Dadurch wird das Oxydulhydrat rasch oxydirt, bis sich Calciummanganit ($CaMnO_3$) oder auch Bimanganit $Ca(OH)_2 . 2MnO_2$ bildet. Der erhaltene Superoxydschlamm wird wieder wie Braunstein mit Salzsäure zersetzt, die Chlorcalciumlauge eingedampft um als conc. Lauge (z. B. für Eismaschinen) oder als festes Chlorcalcium verwendet zu werden, oder aber mit Schwerspath und Kohle geglüht Chlorbaryum zu liefern (J. 1889, 443; 1894, 491).

Nach Lunge (J. 1892) ergaben Versuche folgende Löslichkeit von Kalk in Chlorcalciumlösungen von verschiedenem Gehalte bei Temperaturen von 20 bis 60° (angegeben in Gramm CaO auf 100 cc Chlorcalciumlösung):

Temperatur	20°	40°	60°	80°	1000°
Wasser	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
5proc. $CaCl_2$-Lösung .	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
10 " " " .	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
20 " " " .	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
30 " " " .	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

In den mit * bezeichneten Fällen war ein Niederschlag von Calciumoxychlorid entstanden, der der Lösung etwas Chlorcalcium entzog.

Bezügliche Versuche ergaben, dass im Anfange der Oxydation die Bildung des Calciummanganits um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, so dass die Oxydation bei 1 Mol. $CaCl_2$ fast dreimal so schnell wie bei 6 Mol. geht; dieses Verhältniss verschiebt sich aber stetig mit der Dauer des Lufteinblasens; nach 6stündigem Blasen ist schon etwa Gleichgewicht eingetreten, und nach 10stündigem Blasen steigt ganz regelmässig der Oxydationsgrad mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums. Bei 1 Mol. $CaCl_2$ findet man nur 77,25 Proc. MnO_2. Der Oxydationsgrad steigt ziemlich schnell, bis der Chlorcalciumzusatz 3 Mol. beträgt, wo er = 83,3 Proc. ist, dann noch langsam bis 85,5 Proc. In der Grosspraxis kommt man selbst bei dem ersten Blasen selten erheblich über 79 oder 80 Proc. MnO_2, und zwar bei kleineren Apparaten in etwa 3 Stunden, bei grösseren, mit sehr kräftigen Luftpumpen, in etwa 2 Stunden. Daraus folgt, dass ein Zusatz von 3 Mol. Chlorcalcium auf jedes Atom Mangan das zweckmässigste Verhältniss für die Oxydation ist. Unterhalb 3 Mol. $CaCl_2$ geht die Oxydation ganz erheblich langsamer vor sich; über 3 Mol. zuzusetzen, wäre natürlich umständlicher, und gibt bei mässiger Blasezeit (im Kleinen 7 bis 8 Stunden) keinen nennenswerthen Vortheil, auch bei längerem Blasen einen vermuthlich noch zu unbedeutenden Gewinn. Immerhin fällt die Operation im Ganzen stets um so günstiger

aus, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist. — Das Chlorcalcium löst einen Theil des suspendirten $Mn(OH)_2$ auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation des ungelösten $Mn(OH)_2$ durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr $CaCl_2$ vorhanden ist, desto mehr $Mn(OH)_2$ geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, so entsteht allmählich immer mehr MnO_2 (oder vielmehr $CaMnO_3$), das sich ebenfalls zum Theil in der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit gibt, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der MnO-Lösung durch die beschleunigende der MnO_2-Lösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht es sich aber auch geltend, dass die Menge des in Lösung gehenden MnO_2 ebenfalls mit derjenigen des aufgelösten $CaCl_2$ steigt, und demnach muss in dem späteren Stadium auch die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums wachsen.

Nach neueren Vorschlägen von Weldon (J. 1884) werden die Manganchlorürlaugen eingedampft und für sich oder mit festem Chlorcalcium und Chlormagnesium sowie mit dem in früherer Operation erhaltenen Magnesium- oder Manganmanganit gepulvert, in einer cylindrischen Retorte behandelt, welche von aussen erhitzt und so eingerichtet ist, dass an einem Ende das Pulver regelmässig und selbstthätig eingeführt und am anderen Ende das feste Reactionsproduct ebenso entleert werden kann. Das Verfahren scheint keinen Beifall gefunden zu haben.

Nach dem Vorschlage von J. Alsberge (J. 1889 u. 1890) lässt man Salzsäure auf Mangandioxyd einwirken, dass die Hälfte des MnO_2 unverändert bleibt:

1) $$2MnO_2 + 4HCl = MnO_2 + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O.$$

Nun setzt man Salpetersäure zu und erwärmt auf höchstens 105° (in der Praxis scheint man nicht über 50 bis 60° zu gehen); wobei sich die zweite Hälfte des Chlors entwickelt, während alles Mangan in Nitrat übergeht:

2) $$MnO_2 + MnCl_2 + 4NO_3H = 2Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Dann erhitzt man den Rückstand auf eine nicht ganz bis zur dunklen Rothglut steigende Hitze, wobei Mangandioxyd regenerirt wird, während Stickstoffoxyde entweichen und durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt werden:

3) $$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + N_2O_4$$

4) $$N_2O_4 + O + H_2O = 2NO_3H.$$

Schlösing (1862) hat bereits vorgeschlagen, das Mangandioxyd gleich mit einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure zu behandeln, durch gelindes Erwärmen alles Chlor auszutreiben, die zurückbleibende Lösung von Mangannitrat zur Trockniss zu bringen und durch höheres Erhitzen wie oben MnO_2 und HNO_3 zu regeneriren; statt der Gleichungen 1) und 2) hätte man also die einfache Gleichung:

$$MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Nach P. de Wilde und Reychler (J. 1891) erhitzt man das durch Schmelzen gleicher Aequivalente von krystallisirtem Magnesiumsulfat, Chlormagnesium und Manganchlorür erhaltene fast wasserfreie Gemenge dieser Stoffe bei Luftzutritt auf Rothglut; es entweicht Salzsäure und Chlor. Wenn man den Rückstand, $Mg_3Mn_3O_8$, auf 425° erhitzt und einen Strom Chlorwasserstoffgas darüber leitet, so entsteht Chlor und Wasserdampf:

$$3MgSO_4 + 3Mg_3Mn_3O_8 + 16HCl =$$
$$3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8H_2O + 2Cl_2.$$

Man erhält $^1/_4$ der in der angewendeten Salzsäure enthaltenen Chlormenge als freies Chlor. Gegen Ende der Reaction nimmt der Chlorgehalt des Gasstromes ab, indem der Chlorwasserstoff unverändert bleibt. Der Rückstand enthält $^3/_4$ des in Reaction getretenen Chlorwasserstoffs in Form von wasserfreiem Chlormagnesium und Manganchlorür. Erhitzt man diese Masse auf etwa 525° und leitet gleichzeitig einen

Strom trockener Luft darüber, so erzeugt man einen Strom von Chlorgas nach der Formel:

$$3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + O_8 = 3MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + 6Cl_2.$$

Hierdurch wird die Masse wieder erhalten, welche durch Behandlung mit Chlorwasserstoffgas bei 425° einen schwachen, bei darauffolgender Oxydation bei 525° einen starken Chlorstrom entstehen lässt. — Nach Lunge ist das Verfahren für ununterbrochene Arbeitsweise wenig geeignet (J. 1898).

Deacon'sches Verfahren. Von den Verfahren zur Herstellung von Chlor ohne Braunstein ist zur Zeit das von Deacon am wichtigsten, bei welchem die Salzsäuredämpfe durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt werden: $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ (vgl. J. 1876, 381; 1878, 396). — Deacon und Hurter fanden, dass die Zersetzung von Salzsäure mit Sauerstoff bei einer weit geringeren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch glühende Röhren oder über poröse Stoffe, über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Ausnahme des Bleisulfats) oder Manganverbindungen leitet. Am wirksamsten erwiesen sich die Kupferverbindungen, so dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Ueberschuss atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 360 bis 400° erhitzte Körper leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennt. Bei dieser Reaction, welche schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 425° wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Processe kann dadurch gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unwirksame Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat. Versuche führten zu folgenden Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat:

1) Die Menge der durch 1 Mol. Kupfersulfat versetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmolecüle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.
2) Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.
3) In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Rohrdurchmesser stehen.
4) In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.
5) Unter sonst gleichen Bedingungen wechselt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.
6) Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorpulver, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.
7) Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmolecüle, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Nach Versuchen von Lunge (J. 1897) sinkt mit Zunahme des Gehaltes an HCl in der Luft der Zersetzungsgrad ziemlich regelmässig; von 79 Proc. des theoretischen bei 6,6 Proc. HCl auf 48 Proc. bei 42 Proc. HCl. Ein Versuch mit 51 Proc. HCl, also ein wenig über der durch den vorhandenen Sauerstoff oxydirbaren Menge, gab auch noch 45 Proc. Zersetzung. Bei Vergleichung der Ergebnisse mit denjenigen, welche mit reinem Sauerstoff erhalten wurden, stellt sich die Zersetzung für gleichen Procentgehalt des Gases an HCl etwas ungünstiger, wenn der Gasrest aus Luft, als wenn er aus reinem Sauerstoff bestand. Versuche über den Einfluss der Temperatur wurden

von 430° an anfangs in Intervallen von 10°, dann in solchen von 20 bis 550° angestellt. Das Gasgemisch enthielt etwa 25 Proc. HCl und wurde abwechselnd trocken und bei 35° angefeuchtet angewendet. Beim trockenen Gase steigt die Zersetzung langsam bis 450°, bleibt ziemlich gleich hoch bis 490° und fällt dann langsam wieder ab, bis 530° nur sehr wenig. Beim feuchten Gase steigt die Zersetzung sehr rasch beim Uebergange von 430 auf 440°, noch etwas mehr bei 450°, bleibt dann fast constant und verläuft parallel mit der Zersetzung des trockenen Gases, nur um wenig Procente davon abweichend; bei höherer Temperatur tritt ebenfalls ein langsamer Abfall ein. — Es scheint am besten, auf eine Temperatur zwischen 450 und 460° hinzuzielen. Man läuft dann nicht leicht Gefahr, unter die Grenze von 440° zu sinken, was grosse Verschlechterung der Arbeit bedeuten würde. Bis 460° ist die Verflüchtigung des Kupfersalzes noch nicht merklich schlimmer als etwa bei 450°. Aber über 460° zu gehen, würde diese Gefahr vergrössern, ohne eine bessere Zersetzung des Chlorwasserstoffs zu erzielen. — In Bezug auf die Feuchtigkeit wäre es am besten, mit ganz trockenen Gasen zu arbeiten. Dies ist natürlich praktisch unmöglich, und es ist nicht einmal anzurathen, die, dann jedenfalls nicht leichte und billige, Abkühlung der Gase bis auf gewöhnliche Temperatur zu treiben, weil dabei schon recht viel Salzsäure durch Condensation aus den Gasen ausgeschieden wird. Praktisch wird die durch Abkühlung auf 35 bis 40° zu erreichende Entwässerung ausreichen, wobei der Zersetzungsgrad nicht viel schlechter als bei trockenen Gasen ist — aber nur unter der Voraussetzung, dass man die Contactsubstanz nicht unter 440°, besser bei 450 bis 460° hält. Der Einfluss der Feuchtigkeit macht sich schon bei 430° sehr entschieden schädlich bemerkbar.

Bei der Ausführung des Deacon'schen Chlorprocesses wird die zur Verwendung gelangende Salzsäure entweder in einem gewöhnlichen Sulfatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder, was vorzuziehen, aus bereits gewonnener wässeriger Salzsäure entwickelt. Die chemische Fabrik Rhenania verwendet hierfür eine Reihe Behälter *A* (Fig. 432 bis 434), welche durch Rohre *B* mit einander verbunden sind. Zum Mischen dient Luft, welche aus der Leitung *L* den verschiedenen Gefässen, wie bei *C* angedeutet, zugeführt wird. Das aus Luft und Chlorwasserstoff

Fig. 432.

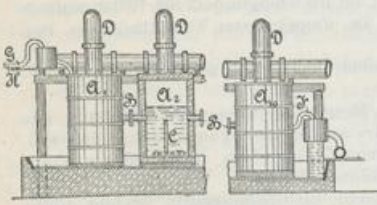


Fig. 433.

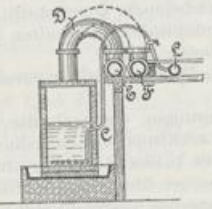
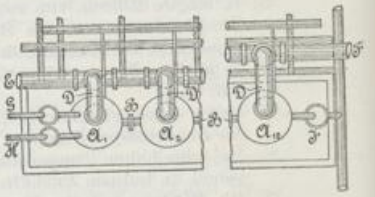


Fig. 434.



bestehende feuchte Gasgemenge wird durch die Verbindungsleitungen *D* entweder nach *E* oder nach *F* abgeführt. Nach *E* gelangen diejenigen Gase, in welchen so viel Chlorwasserstoff vorhanden ist, dass sich das Gemenge zur Chlorbereitung noch eignet, während die nach *F* geleiteten verdünnteren Gase lediglich zur Wiedergewinnung der Salzsäure Verwendung finden. Die Salzsäure und Schwefelsäure treten bei *G* und *H* ungefähr im Verhältniss von 100 k Salzsäure von 20° B. zu 550 k Schwefelsäure von 60° B. ein, während bei *J* eine Schwefelsäure von etwa 55° B. austritt. — Auf die entsprechenden Verfahren von Lunge (J. 1890), Vorster (J. 1890) und Solvay (J. 1891) sei verwiesen. — Pechiney & Cp. (J. 1893) verwenden einen Behälter *A* (Fig. 435 u. 436), welcher durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleich grosse

Abtheilungen getheilt ist, von denen die eine schmälere mehrere kleine Schalen $c\,c^1\,c^2$ trägt. Die grössere steht ihrerseits durch ein Rohr C mit dem Kopf des Thurmes B in Verbindung. Letztere ist nach Art des Gloverthurmes mit Kiesel und Backsteinstücken gefüllt, über welchen sich eine mit Löchern versehene, säurebeständige Schale befindet, welche die Flüssigkeit möglichst gleichmässig auf die ganze obere Fläche der Füllung vertheilt. Die Säuren gelangen durch zwei getrennte Röhren a und b in das Gefäss A und fallen in die erste Schale c, dann in die zweite u. s. f. und es vollzieht sich auf diese Weise ihre innige Mischung; alsdann gelangen sie in die grössere Abtheilung durch die Oeffnungen O und fliessen durch das Rohr C in den Gloverthurm B, welchen sie dann von oben nach unten durchfliessen.

Fig. 435.

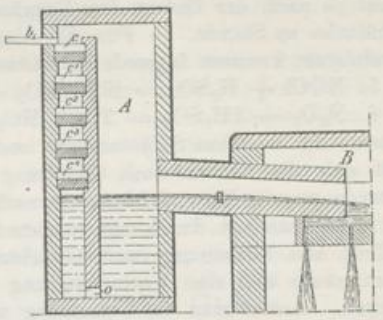
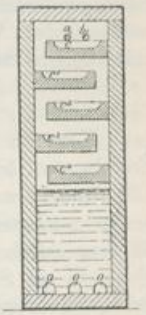


Fig. 436.



Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens[1]) wird das Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft durch einen Röhrenvorwärmer geführt, um auf etwa 470° erwärmt zu werden, dann in den Zersetzer. Als solcher dient ein gusseiserner Cylinder von etwa 4 m im Durchmesser und Höhe, umgeben mit einem Mauermantel; zwischen beiden sind Feuerzüge ausgespart. Im Cylinder befindet sich ein doppeltes Zwölfeck, gebildet aus jalousieartig gestellten Eisenplatten, welche einen etwa 0,9 m weiten inneren, ringförmigen Raum zur Aufnahme der Contactsubstanz lassen. Der Raum ist oben mit 6 Füllöffnungen, unten mit 6 Entleerungsöffnungen versehen. Das Gasgemenge tritt durch eine seitliche Oeffnung in den Zersetzer ein, durchzieht die ringförmige Schicht der Contactsubstanz und entweicht durch ein Mittelrohr, nachdem der grösste Theil des Chlorwasserstoffs nach

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

zerlegt ist. Als Contactsubstanz benutzen die englischen Fabriken und Kuhnheim & Cp. Thonbrocken, die Rhenania Thonkugeln, welche mit etwa 2 Proc. Kupferchlorid getränkt sind. Das entweichende Gasgemenge wird gekühlt, gewaschen, um den unzersetzten Chlorwasserstoff zu entfernen, dann für die Herstellung von Chlorkalk (Rhenania) oder Chlorat (Kuhnheim) verwendet. Das Verfahren ist gut.

Quincke (J. 1896) will hierfür die Luft mit Sauerstoff mischen, ob mit Erfolg ist fraglich.

Herstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure mit oder ohne Mitwirkung von Schwefelsäure ist wiederholt versucht. Von den zahlreichen Vorschlägen[2]) möge hier nur das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken (J. 1895 und 1896) angeführt werden. Dasselbe erfordert Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure, entsprechend den Gleichungen:

1. $2HNO_3 + 6HCl = 2NOCl + 4Cl + 4H_2O$;
2. $2HNO_3 + 4HCl = N_2O_3 + 4Cl + 3H_2O$;
3. $HNO_3 + HCl = NO_2Cl + H_2O$:
4. $NOCl + HNO_3 = N_2O_4 + HCl$.

1) Vgl. Lunge: Sodaindustrie Bd. 3, S. 340.
2) J. 1893, 415; 1895, 437 u. 445; 1896, 400; 1897, 456.

Welche von diesen Reactionen eintritt, ist abhängig von der Concentration der angewendeten Salpetersäure bez. des Säuregemisches und von dem Flüssigkeitsdruck, der bei der Einwirkung von dem Salzsäuregas überwunden werden muss. Ist dieser Druck gleich Null, so tritt quantitativ Einwirkung ein nach Gleichung 1. Ist dagegen ein Druck zu überwinden, so kommen je nach der Concentration der Salpetersäure bez. des Säuregemisches und je nach der Grösse des Druckes sämmtliche vier Reactionen in wechselndem Verhältniss zu Stande. — Für die Absorption der Salpetrigsäure durch concentrirte Schwefelsäure kommen folgende Reactionen in Betracht:

$$5.\ NOCl + H_2SO_4 = HSO_3NO_2 + HCl;$$
$$6.\ N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2HSO_3NO_2 + H_2O.$$

Kam die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure nach Gleichung 1 zu Stande, so bildet sich die Nitrose nach Gleichung 5. Kam die Umsetzung nach Gleichung 2 zu Stande, so tritt Nitrosebildung ein nach Gleichung 6. N_2O_4 und NO_2Cl gehen unabsorbirt bez. unzerlegt durch concentrirte Schwefelsäure, zum Theil durch Wasser durch. Tritt also Umsetzung nach Gleichung 3 und 4 ein, so bedingt dies Verluste an Salpetersäure und eine Verunreinigung des erhaltenen Chlorgases mit Stickstoffverbindungen. Leitet man die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure nach Gleichung 1 und 5, so kann in einem Paar von Umsatzgefässen nur eine Umsetzung in Chlor von 66,6 Proc. der in Reaction getretenen Salzsäure erhalten werden. Will man eine Umsetzung von 98 Proc. erreichen, so sind hierfür 4 Paar von Reactionsgefässen erforderlich, in denen sich die Umsetzung der Salzsäure vertheilen muss:

I.	II.	III.	IV.
66 Proc.	22 Proc.	8 Proc.	2 Proc.

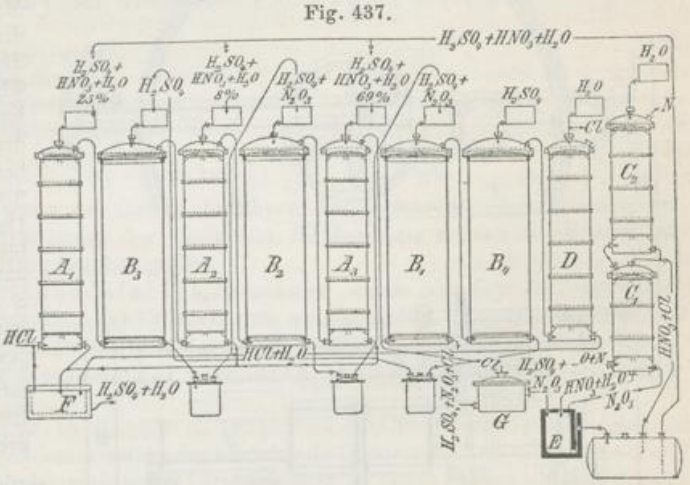
Wird dagegen die Umsetzung in Apparaten ausgeführt, in denen das Salzsäuregas einen Druck zu überwinden hat, so tritt eine reine Reaction nach einer der Gleichungen 1 bis 4 nicht mehr ein, sondern es kommen alle vier Reactionen je nach den Umständen in wechselndem Verhältniss zu Stande. — Je mehr Salzsäure sich in einem derartigen Apparat nach Gleichung 2 umsetzt, desto mehr kommt eine Umsetzung von über 66 Proc. in einem Paar von Reactionsgefässen zu Stande. Soll also die schädliche Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 vermieden werden, so ist es nöthig, bestimmte Bedingungen bei der Construction der Apparate und bestimmte Concentrationsverhältnisse einzuhalten. Führt man einem Apparate, in dem die Umsetzung nach Gleichung 1 verläuft, Salzsäure und Salpetersäure in entsprechendem Verhältniss zu, so müsste die ausgenutzte Säure frei von Stickstoffverbindungen ablaufen. Dies ist nicht der Fall. Die ablaufende Säure hält erhebliche Mengen Stickstoffverbindungen in der Oxydationsstufe der salpetrigen Säure in Lösung. — Bei der bei dem Verfahren sich ergebenden Zusammensetzung des Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure ist die ablaufende ausgenutzte Säure im Stande, bei weiterer Einwirkung von Salzsäuregas auf dieselbe bis zu 5 Proc. ihres Gewichtes an Salzsäuregas aufzunehmen. Erwärmt man ein derartiges Säuregemisch, so entweicht stürmisch Salzsäuregas und ist ersteres nach sehr kurzer Zeit frei von Stickstoffverbindungen; es bleibt beim Erwärmen auf etwa 130° nur eine geringe Menge Salzsäure in derselben gelöst. Um deshalb in Umsetzungsapparaten, in denen das Salzsäuregas einen Druck nicht zu überwinden hat, die ausgenutzte ablaufende Säure frei von Stickstoffverbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die ablaufende Säure mit Salzsäuregas zu sättigen und dieselbe dann zu erhitzen. Hat concentrirte Schwefelsäure eine bestimmte Menge NOCl zerlegt, d. h. enthält dieselbe eine bestimmte Menge HSO_3NO_2, so wirkt Salzsäuregas auf derartige Säure ein nach der Gleichung:

$$7.\ HSO_3NO_2 + HCl = H_2SO_4 + NOCl;$$

es findet also Umkehr der Reaction nach Gleichung 5 statt. Diese Einwirkung ist um so energischer, je unverdünnter das Salzsäuregas ist. Soll also eine möglichst vollkommene Zerlegung des gebildeten NOCl neben möglichst hoher Concentration an HSO_3NO_2 in den Schwefelsäure-Reactionsgefässen erreicht werden, so ist es nöthig, die Salpetersäure-Reactionsgefässe mit den Schwefelsäure-Reactionsgefässen so zu schalten, dass die an Salzsäure reichsten Reactionsgase mit der an HSO_3NO_2 ärmsten Schwefelsäure zusammentreffen und umgekehrt.

Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure wird in Apparaten ausgeführt, in denen ein Flüssigkeitsdruck nicht zu überwinden ist, weil nur in dieser Form eine reine Reaction, und zwar nach Gleichung 1, ohne schädliche Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 erhalten wird, wie oben beschrieben. Die Salpetersäure kommt in Form eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Anwendung, dessen Zusammensetzung bedingt wird durch die Zusammensetzung der Nitrose, aus der die salpetrige Säure zu Salpetersäure regenerirt wurde. Sind die Theile des Apparates nebeneinander angeordnet, so muss jedem Apparate A (Fig. 437) so viel Mischsäure zugetheilt werden, als in ihm sich mit Salzsäuregas umsetzen kann. Wenn z. B. für die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure drei Apparate A_1 A_2 A_3 zur Anwendung kommen, so ist die Mischsäure, die jedem Apparat zugetheilt wird, zu bemessen in dem Verhältniss: 69 : 23 : 8. Ferner ist jeder A-Apparat, der zur Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure dient, so zu wählen, dass in ihm nicht nur die Salpetersäure, die in jedem der Apparate zur Umsetzung gelangen kann, sich mit Salzsäuregas umsetzt, sondern dass auch die ausgenutzte Mischsäure in ihm sich mit Salzsäuregas sättigen kann. Die aus den Apparaten A_1 A_2 A_3 abfliessende Säure gelangt durch eine gemeinsame Rohrleitung in das geschlossene Gefäss F, in dem sie auf etwa 130° erwärmt und hierdurch von der gelösten Salzsäure und den in ihr enthaltenen Stickstoffverbindungen befreit wird. Das Verfahren dürfte bei der heutigen Bedeutung der Elektrolyse wenig Verbreitung finden.

Fig. 437.



Herstellung von Chlor aus Chlorcalcium und Chlormagnesium. Das Verfahren[1]) von Pechiney und Weldon war in Salindres und bei Albright & Wilson in Oldbury im Betriebe (J. 1888). Die Chlormagnesiumlösung wird abgedampft, bis sie der Formel $MgCl_2 . 6H_2O$ entspricht, dann mit 1,3 Aeq. MgO versetzt zur Bildung von Oxychlorid. Zur Mischung dient eine, auf Rollen a drehbare runde

1) Vgl. J. 1881, 277; 1882, 374; 1885, 249 u. 253; 1886, 401 u. 1159; 1887, 544; 1888, 454 u. 464; 1889, 444; 1890, 497; 1891, 379; 1898, 353; 1899, 403.

Eisenpfanne *A* (Fig. 438 u. 439); der Antrieb erfolgt durch Zahnrad *c* von der Riemenscheibe *B* aus, welche auch die Rührer *C*, *D*, *E* in Bewegung versetzt (vgl. S. 464). Die Magnesia wird durch ein Becherwerk in die Pfanne, welche das concentrirte Magnesiumchlorid enthält, unter Umrühren eingetragen. Unter Wärmeentwickelung bildet sich das Oxychlorid und erstarrt zu einer, von den Rührern in Stücke vertheilten harten Masse. Das Oxychlorid hat z. B. folgende Zusammensetzung:

$MgCl_2$	35,00;	Cl = 26,16 Proc.
MgO	19,84	
H_2O	41,16	
Unreinigkeiten . .	4,00	

Fig. 438.

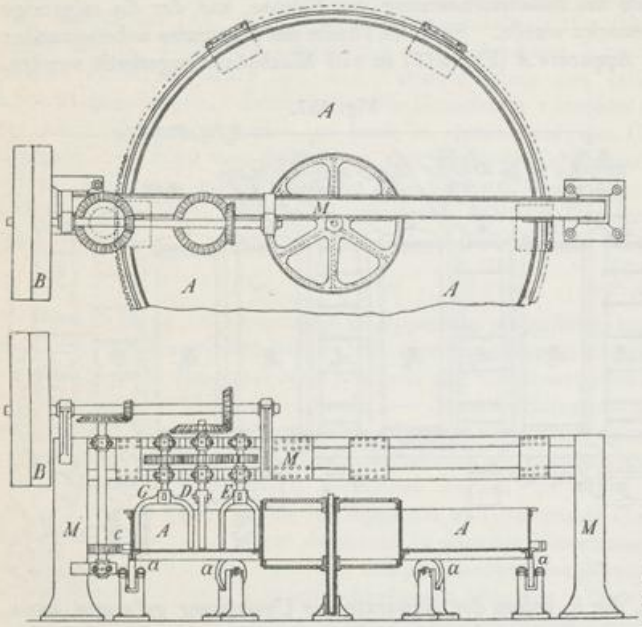


Fig. 439.

Dasselbe wird zerkleinert und gesiebt. Was durch ein 5 mm Maschensieb fällt, wird dem Chlormagnesium bei der Oxychloridbereitung wieder zugesetzt. Das körnige Oxychlorid wird darauf getrocknet. Hierbei soll die Temperatur 300° nicht überschreiten. Das Oxychlorid verliert bis 65 Proc. des Wassers und dabei auch 5 bis 8 Proc. des Chlors als Salzsäure. 100 Oxychlorid obiger Zusammensetzung lieferten 73,36 Rückstand mit folgender proc. Zusammensetzung:

$MgCl_2$ . .	44,45	Cl 33,30
MgO . . .	28,36	
H_2O . . .	21,62	
Unreinigkeiten	5,47	

Das Zersetzen des Oxychlorides geht in Kammern vor sich, welche durch Regeneratorgasfeuerungen geheizt werden. Die gewählte Art der Heizung ist wenig glücklich. Von 100 Th. Chlor einer Beschickung bleiben 15 Th. im Rückstande, 45,23 Th. werden als freies Chlor entwickelt und 39,77 Th. bilden Salzsäure. Da etwa 7 Proc. beim Trocknen verloren gehen, so vertheilen sich 100 ursprüngl. Chlor in folgender Weise:

Verlust beim Trocknen	6,60 Proc.
Im Rückstand bleiben	14,00 „
Freies Chlor	42,25 „
Chlor als Salzsäure	37,15 „

Da ausserdem noch 5 Proc. Verlust angenommen werden, so findet mit 100 in das Verfahren eingeführte Chlor folgendes statt:

Cl Verlust	beim Trocknen	6,27	11,27 Proc.
	Allgemeiner Verlust	5,00	
Cl welches wieder in das Verfahren eintritt	Im Rückstand bleibt .	13,30	48,59 „
	als HCl	35,29	
Chlor, freies			40,14 „

Zur Gewinnung von 40,14 Th. Chlor im freien Zustande müssen 100 — 48,59 = 51,51 Th. Chlor erzeugt werden. Der Rückstand wird nach Beendigung der Zersetzung aus den Oefen in durch Wasser gekühlte Gefässe gebracht, welche mit Rührwerken versehen sind. Die Abkühlung erfolgt rasch. Die Masse wird darauf abgesiebt; der grössere Theil ($^6/_7$) geht durch das Sieb, ist fast vollständig zersetzt und enthält kaum 4 Proc. Chlor, dem Gewicht nach. Der auf dem Sieb verbleibende Theil, etwa $^1/_7$ der ganzen Masse, ist noch fest und wenig zersetztes Oxychlorid. Der Chlorgehalt beträgt 40 Proc., da es wasserfrei ist. Dieser Theil des Rückstandes wird direct in den Ofen zurückgebracht, während die Magnesia (in Salindres) in Salzsäure gelöst wird und das Verfahren wieder durchmacht.

In Salindres waren December 1887 2 Feuerungen mit je 8 Kammern im Betriebe. Man erhielt 720 bis 760 k Chlor, welche nach Pechiney's Angaben folgende Kosten verursachten:

4300 k Kohlen	41,18 Mk.
Arbeit	59,20 „
Ausbesserung	16,00 „
Magnesiaverlust u. dgl.	4,00 „
	120,38 Mk.
1000 k Chlor würden kosten:	167,36 Mk.

Bei voller Ausnutzung der Oefen, Erhöhung der Zersetzungstemperatur und besonders unter Berücksichtigung der englischen Kohlenpreise sollten die Kosten für 1000 k Chlor auf 75 Mark heruntergehen.

In der Ammoniaksodafabrik Szczakowa wurde aus den Endlaugen der Destillation durch Abdampfen das Chlornatrium ausgeschieden, aus dem Chlorcalcium mittels Kohlensäure und Magnesia Chlormagnesium hergestellt und dieses nach Weldon-Pechiney auf Chlor verarbeitet (J. 1893, 341). Das Verfahren ist überall wieder aufgegeben. —

In Neustassfurt (J. 1889, 1890 u. 1891) wird das Chlormagnesium bez. Magnesiumoxychlorid in Muffelöfen zersetzt; das abziehende Gasgemisch von Chlorwasserstoff und freiem Chlor wird durch geeignete Thürme geleitet, in denen erstere als concentrirte wässerige Salzsäure gewonnen wird, während das hindurchgehende Chlor zur Darstellung von Kaliumchlorat Verwendung findet. Das Verfahren ist um so bedeutungsvoller, als die erhaltene Salzsäure nur Spuren von Schwefelsäure und völlig arsenfrei ist. Die zurückbleibende Magnesia wird als solche verwerthet (Potasche S. 455, Stearinfabrikation u. dgl.).

Nach Th. Schlösing (J. 1892) erhält man in folgender Weise ein 20 bis 30 Proc. Chlor enthaltendes Gasgemisch. Eine aus Scharmotte gebildete Retorte M (Fig. 440 u. 441 S. 514) erhält einen etwas abgeschrägten Boden M^1 und wird von aussen durch eine geeignete Heizanlage auf Rothglut gebracht. Ueber diesem Boden M^1 wird eine aus einem oder mehreren Stücken bestehende Scharmotteeinlage G angeordnet, welche zur Bildung eines Rostes mit rechteckigen, schmalen und in der Höhe der Einlage sich verengenden Spalten ausgerüstet ist. Diese Einlage erstreckt sich über die gesammte Bodenfläche, lässt zwischen sich und dem Boden einen Hohlraum V und bildet an dem der Beschickungsöffnung der Retorte zunächst liegenden Theile F eine ununterbrochene Fläche. Auf den so gebildeten Rost breitet man eine etwa 20 cm hohe Schicht wasserfreien Chlormagnesiums aus, welche vorn gegen einen wegnehmbaren

Quersteg T anliegt. Ueber der Schicht verbleibt ein freier Raum S, der durch ein Rohr A mit einer Zuführung für reine Luft in Verbindung steht; der untere Raum V steht seinerseits durch ein Rohr B mit einem Kanal in Verbindung, um das chlorhaltige

Fig. 440.

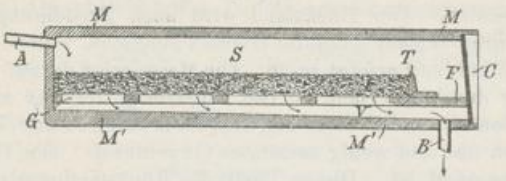


Fig. 441.

Gasgemisch aufzusammeln. Dann schliesst man die Retorte durch einen gut verkitteten Deckel C ab. Nachdem das Ganze auf Rothglut gebracht ist, wirkt die in den Zwischenräumen der Chlorverbindung aufgespeicherte Luft auf letztere ein und sättigt sich mit Chlor; in Folge dessen wird diese mit Chlor gesättigte Luft schwerer als die frische Luft und sucht nach dem freien Raume V zu gelangen. Wenn also dem Raume S beständig frische Luft durch die Oeffnung A zugeführt wird und die nach dem Raume V entweichenden Gase fortwährend bei B austreten können, so wird die Bewegung des Gasgemisches durch die Chlorverbindung hindurch von oben nach unten ebenfalls beständig aufrecht erhalten werden, und es entwickelt sich das Chlor bis zur vollständigen Umsetzung des Chlormagnesiums in Magnesiumoxyd.

Mond will dampfförmigen Salmiak über Magnesia leiten, das gebildete Chlormagnesium und Oxychlorid durch Sauerstoff zersetzen (J. 1898, 355).

Die Herstellung von Chlor durch Elektrolyse gewinnt immer grössere Bedeutung (S. 528).

Durch Druck und Abkühlung verflüssigtes Chlor[1]) wird von Rheinau in den Handel gebracht. Beachtenswerth ist hierfür folgendes Verhalten desselben:

Temperatur °	Druck des flüssigen Chlores	Spec. Gew.
—30	1,2 Atm.	1,5230
—20	1,84 „	1,4965
—10	2,63 „	1,4690
0	3,66 „	1,4405
10	4,95 „	1,4118
20	6,62 „	1,3815
30	8,75 „	1,3510
40	11,50 „	1,2830

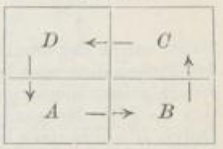
Verwendung des Chlores. Die bleichende Eigenschaft des Chlores beruht auf seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserstoff, nach welcher es organischen Stoffen Wasserstoff entzieht und dieselben auf diese Weise zerlegt oder eine Wasserzersetzung bewirkt, in deren Folge die färbenden Stoffe durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydirt werden. Durch Chlor können nur stickstofffreie organische Stoffe gebleicht werden, stickstoffhaltige nehmen eine gelbe Farbe an. Ausserdem findet das Chlor noch als Oxydationsmittel und als Lösungsmittel, so z. B. bei der Lösung von Gold aus kiesigen Erzen u. dgl., bei der Scheidung des Goldes vom Silber, bei der fabrikmässigen Darstellung verschiedener Präparate wie des Kaliumpermanganats, des Ferricyankaliums, des Chloralhydrates, des Chloroforms u. dgl. vielfache Anwendung. —

1) Vgl. J. 1890, 507; 1891, 381.

Chlorkalk[1]). Zur Herstellung von Chlorkalk wird Chlor in eine vierseitige Kammer aus Platten von Sandstein oder Steinzeug oder aus Backsteinen gemauert, welche mit Asphaltkitt zusammengefügt und mit Theer oder Asphaltfirniss überzogen sind, geleitet, welche eine Schicht gelöschten Kalk enthalten. Das Chlor wird schnell und unter Wärmeentwickelung aufgenommen. Die Temperatur soll nicht höher als 50° steigen, weil sich sonst chlorsaurer Kalk bildet. Sobald kein Chlor mehr aufgenommen wird, nimmt man den fertigen Chlorkalk aus den Kammern und beschickt diese von Neuem.

Chlorkalkerzeugung in einem Mehrkammersystem nach Angaben von Delplace ist auf der Lari'schen Sodafabrik in Petrowitz im Betriebe. Nach L. Jahne besteht das System aus einer 2 m hohen Bleikammer, welche durch sich kreuzende Wände in vier völlig gesonderte Abtheilungen getrennt ist. Die Gaszuleitung erfolgt aus drei in geeigneter Entfernung aufgestellten Sandsteinentwicklern, welche eine gemeinsame Zuleitung besitzen, und deren Füllen und Entleeren in gleichen Zeitabschnitten vorgenommen wird, so dass stets ein gleichförmiger Strom von Chlorgas zur Kammer kommt. Jede der 4 Kammern *A* bis *D* (Fig. 442) besitzt an jener Ecke der Decke, welche der Mitte des Systems zu liegt, ein Gaseintrittsrohr und an der diagonal entgegengesetzten Ecke ein längeres Gasaustrittsrohr. Ferner befindet sich an jeder Kammer, ausser der Arbeitsthür und der Oeffnung im Boden zum Ziehen des fertigen Chlorkalkes, eine Glocke zur Beobachtung der Gase, ein Thermometer und eine Oeffnung zum Probenehmen. Die Enden dieser 8 Zuleitungs- und Ableitungsrohre münden in eine Umschaltevorrichtung, ebenso das Hauptgaszuleitungsrohr und, entsprechend angeordnet, 3 Absaugrohre (Hauptabsaugrohre), welch letztere durch eine Bleirohrleitung in einen Abzugskamin münden. Die Verbindung der einzelnen Rohrenden erfolgt durch Aufsetzen von Bleiglocken über je 2 Oeffnungen so, dass das in der Mitte befindliche Hauptgasrohr mit dem Einströmungsrohre von *A*, das Abströmungsrohr von *A* mit dem Einströmungsrohr *B*, die Abströmung *B* mit der Einströmung *C*, die Abströmung *C* mit der Einströmung *D* und endlich die Abströmung *D* mit einem der drei Hauptabzugsrohre verbunden ist (J. 1887, 546).

Fig. 442.



Man lässt zunächst das Gas auf den Inhalt von *A* einwirken, bis die gewünschte Stärke des Chlorkalkes erreicht ist, und verbindet dann das Hauptgasrohr mit der Einströmung von *B*. Bei regelmässig fortgesetzter Arbeit erfolgt das Umlegen des Gasstromes auf die nächste Kammer in regelmässigen Zeitabschnitten. Die gesättigte oder „fertige" Kammer wird zunächst einige Stunden sich selbst überlassen, wobei sie noch Gas absorbirt, wie aus dem Blässerwerden der Beobachtungsglocken deutlich zu ersehen ist. Dann aber verbindet man das Ausströmungsrohr derselben mit dem Einströmungsrohre der zuletzt mit frischem Kalk beschickten Kammer und deren Abströmungsrohr mit einem der 3 Hauptabsaugrohre, während welcher Zeit (es genügen

1) Chlorkalk wurde im J. 1799 von Ch. Tennant in Glasgow zum ersten Male fabrikmässig dargestellt.

Die Tonne Chlorkalk (Bleichpulver) kostete in England:

Jahr	Lstr.	s.	d.	Author.
1799	168	0	0	J. Tennant and R. C. Clapham.
1805	120	0	0	"
1815	80	0	0	"
1830	23	0	0	"
1840	21	0	0	"
1850	13	15	0	"
1860	11	0	0	"
1868	10	12	0	"
1878	5	0	0	E. K. Muspratt.
1886	5	17	6	"

2 bis 3 Stunden) das Gas nur durch zwei Kammern streicht. Ist z. B. *A* fertig, so wird ihr nicht absorbirtes Gas über die letzte beschickte Kammer *D* abgesaugt; ist *B* fertig, so leitet man ihr Gas über *A*, von *C* über *B* und von *D* über *A*. Ist diese Absorption vor sich gegangen, so wird die letzt beschickte Kammer wieder als die letzte eingeschaltet. — Die Gasrohre sind nur 5 cm weit. Um daher aus der jedesmal fertigen Kammer das überschüssige Chlor abzusaugen, sind für jede Kammer noch besondere, 12 cm weite Bleirohre vorhanden, welche durch Kniestücke verbunden werden können. Ist also der Inhalt von *A* fertig, so verbindet man das weite Abzugsrohr mit dem entsprechenden der frischgefüllten Kammer *D* und öffnet die Klappe des weiten Einströmungsrohres von *A*, um den Zutritt von Luft zu ermöglichen. Alle übrigen Oeffnungen der weiten Rohre bleiben verschlossen. Jede der 4 Kammern besitzt ferner an einer geeigneten Stelle der Wand einen kleinen Kasten aus Bleiblech, der oben eine verschliessbare Oeffnung besitzt, welche ebenfalls durch ein Kniestück mit der Muffe einer in den Kamin mündenden Gasleitung aus Thonrohren zu verbinden ist. Es geht also das verbleibende Gas aus *A* nach *D*, wird hier seines Chlorgehaltes beraubt und streicht dann durch die Kastenöffnung aus *D* in den Abzugskamin. — Nach mehrmonatlichem ununterbrochenem Betriebe und 24stündigem Zuge wurde an vier auf einander folgenden Tagen jedesmal um 8 Uhr Morgens eine Probe aus sämmtlichen Kammern genommen:

Montag. Gasweg: *C-D-A; B* fertig.

C Probe von der Etage	97° (chlorimetrisch)
D „ vom Boden	16°
A „ von der Etage	38°
B Durchschnitt nach dem Oeffnen	117°

Dabei wurde der unmittelbare Gasstrom um 12 Uhr Nachts von *B* auf *C* überlegt, welche zur Zeit der Probenahme also bereits 8 Stunden als erste im Systeme war. Bis 4 Uhr Morgens blieb dann *B* sich selbst überlassen zur vollständigeren Absorption; darauf saugte man das übrig gebliebene Gas bis 7 Uhr Morgens nach *A* über, welche Kammer sich also in 3 Stunden bis auf 38° anreicherte. Durch *B* wurde noch bis 10 Uhr Vormittags unmittelbar Luft gesaugt und endlich dieser Kammer geöffnet und gezogen.

Dienstag. Gasweg *D-A-B; C* fertig.

D Probe vom Boden	70°
A „ von der Etage	47°
B „ „ „ „	15°
C Durchschnitt	121°

Dabei erhielt *D* seit 8 Stunden unmittelbar Gas, und über *B* wurde durch 8 Stunden das nicht absorbirte Gas von *C* abgesaugt.

Mittwoch. Gasweg *A-B-C; D* fertig.

A Probe von der Etage	108°
B „ „ „ „	20°
C „ „ „ „	33°
D Durchschnitt	124°

Hier erhielt *A* seit 8 Stunden unmittelbar Gas, und über *C* wurde durch 3 Stunden nicht aufgenommenes Gas aus *D* gesaugt.

Donnerstag. Gasweg *B-C-D; A* fertig.

B Probe von der Etage	102°
C „ „ „ „	53°
D „ „ „ „	12°
A Durchschnitt	116°

B seit 8 Stunden im directen Gas, über *D* durch 3 Stunden aus *A* nicht absorbirtes Gas abgesaugt.

A zeigt also in 4 Tagen:	38°	47°	108°	116°
B „ „ „ „ „	15°	20°	102°	(119°)
C „ „ „ „ „	33°	53°	—	(120°)

Der Apparat von Hasenclever in der chemischen Fabrik Rhenania besteht aus übereinander liegenden Röhren (in Fig. 443 und 444 (1:45) sind deren vier angeordnet *A, B, C, D*), wovon, je nachdem die Menge des zu absorbirenden Chlorgases gross oder klein ist, eine grössere oder kleinere Anzahl zu einem System vereinigt werden. Jedes Rohr ist mit einem Rührwerk versehen, welches durch ein an einem

Ende der Achse angebrachtes Stirnrad bewegt wird und gleichzeitg als Transportschnecke wirkt. Die Achse des unteren Rührwerks wird vermittels Schnecke und Schneckenrad bewegt und überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüber liegenden Rührer. Das Schneckenrad S sitzt lose auf der Achse des unteren Rührwerks und wird durch einen Stift T mit dem Stirnrad verbunden, wenn das Rührwerk arbeiten soll. Wird der Stift T entfernt, so bleiben sämmtliche Rührwerke des Apparates stehen. Der Kalk, im Trichter E aufgegeben, wird vom oberen Rührer vorwärts nach dem anderen Ende des Rohres A hingeschafft und fällt durch den die Rohre A und B verbindenden Stutzen F in das Rohr B. In diesem wird der Kalk alsdann durch das Rührwerk rückwärts nach dem Stutzen G geschoben und fällt in das Rohr C. In gleicher Weise in C vorwärts und in D rückwärts bewegt, gelangt der nunmehr fertige Chlorkalk in den Sammelkasten I und wird von dort durch Oeffnen eines Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gefüllt. — Das Chlor tritt auf der Seite bei K in das Rohr D ein, geht durch das am Ende befindliche Verbindungsstück H nach Rohr C und von dort durch die Stutzen G und F von einem Rohr zum andern. Der Trichter E hat an seinem untern Theile eine Art Drosselklappe, welche durch einen auf einer Achse befestigten Daumen geöffnet und geschlossen wird, um die Kalkaufgabe möglichst gleichförmig und regelmässig machen zu können. Zur bequemen Controle der Rühr- und Transportschnecken haben die Rohre A, B, C, D Oeffnungen, welche mit Deckel P dicht zu verschliessen sind. — Um diese vier Rührwerke zu treiben, ist etwa 1 Pf. erforderlich. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa 0,6 Mark für 1 t fertigen Chlorkalk, einschliesslich Löschen und Sieben des Kalkes, Bedienung der Apparate und Verpacken der fertigen Waare. Der Vortheil des mechanischen Apparates besteht weniger in einer Verminderung der Fabrikationskosten, als hauptsächlich in der verbesserten Art und Weise der Arbeit für die in der Chlorkalkfabrikation

Fig. 443.

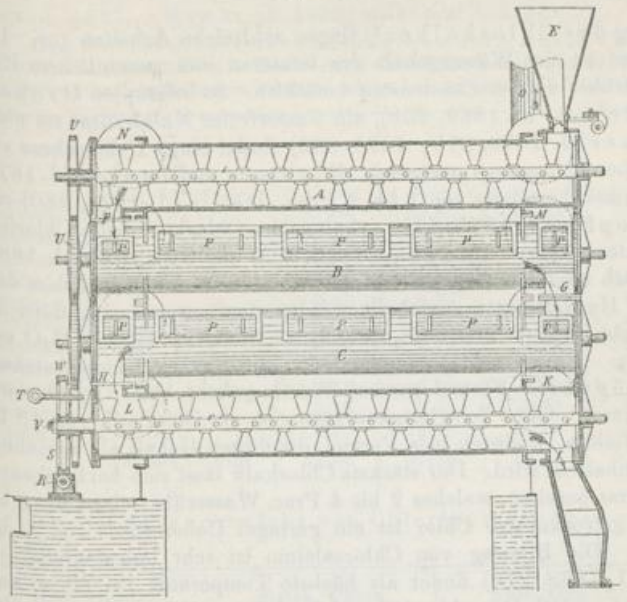
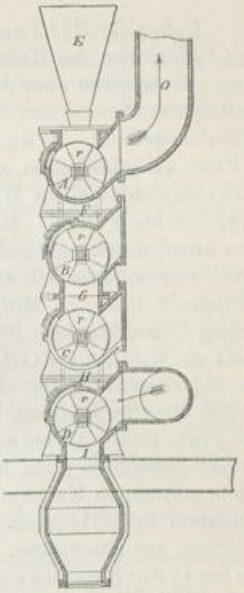


Fig. 444.



beschäftigten Leute. Ein Einathmen von staubigem Chlorkalk und von schädlichen Gasen wird wesentlich vermindert im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen. Vier Cylinder mit Rührwerk liefern täglich etwa 1 t Chlorkalk. — Beim Arbeiten mit concentrirtem Gas darf der Apparat nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden, damit sich der Kalk nicht zu hoch erhitzt (J. 1891, 386). — Der Apparat arbeitet ganz vorzüglich.

Ueber die Bildung des Chlorkalkes[1]) liegen zahlreiche Arbeiten vor. Bei der Chlorirung des Kalkes ist der Wassergehalt des letzteren von wesentlichem Einfluss; es existiren aber darüber die verschiedensten Ansichten. So behaupten Graham und später Frike und Reimer (J. 1869, 208), ein wasserfreies Kalkhydrat sei nicht chlorirungsfähig. Göpner (J. 1873, 275; 1874, 325) findet einen Ueberschuss von 8 Proc. am günstigsten, aber keineswegs genügend. Richters und Junker (J. 1874, 325) empfehlen einen Wasserüberschuss von 1 bis 2 Proc., Davis (J. 1873, 280) empfiehlt 3 bis 4 Proc. Kopfer (J. 1875, 442) erhält schon Chlorkalk beim Chloriren von unvollständig gelöschtem Kalk. Lunge (J. 1880, 309) und Schäppi (J. 1881, 281) zeigen, dass sich auch unvollständig gelöschter Kalk chloriren lässt und dass dem Chlorkalk bloss $^1/_2$ Mol. Hydratwasser zugetheilt werden darf, womit sich dann die grosse Chloraufnahme leicht erklärt: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2CaOCl_2 . H_2O + H_2O$ und $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Es ist nicht gelungen, einen völlig wasserfreien Aetzkalk zu chloriren, was für Göpner's Formel grossen Werth gehabt hätte, so aber nur gegen dieselbe sprechen kann. Ohne Schwierigkeit lässt sich ein Chlorkalk von 42 bis 43 Proc. bleich. Chlor erhalten, wodurch jede Formel, die diesen Gehalt als ausnahmsweisen behandeln muss, unhaltbar wird. Der stärkste Chlorkalk lässt sich bei trockenem Chlor mit einem Kalkhydrat bereiten, welches 2 bis 4 Proc. Wasserüberschuss hat; bei feuchtem unvollkommen getrocknetem Chlor ist ein geringer Ueberschuss von 1 bis 2 Proc. am günstigsten. Die Bildung von Chlorcalcium ist sehr unbedeutend. — Scheurer-Kestner (J. 1868, 216) findet als höchste Temperatur bei einem normalen Processe 55°, Hurter 40°, Gmelin 18° und Bobierre (J. 1868, 213) 50°. Schäppi erhielt bei Verwendung von feuchtem Chlor:

Temperatur	bleich. Chlor
—17°	2,3
0°	19,88
7°	33,24
21°	35,50
21°	39,50
30°	40,10
40°	41,18
45°	40,50
50°	41,52
60°	39,40
90°	4,26

Es ist somit unrichtig, dass bei 0° Kalkhydrat kein Chlor aufnehmen kann, da nach zweistündigem Einleiten von Chlor schon ein 20proc. Chlorkalk entstand und da selbst unter 0° noch ein solcher, allerdings noch sehr schwacher entsteht. Mit trockenem Chlor ist für die Absorption die Temperatur 10 bis 16°, mit feuchtem 20 bis 60° am günstigsten; am bestem scheint in jedem Fall 40 bis 45° zu sein. Der beim Lösen von Chlorkalk im Wasser bleibende Rückstand besteht wesentlich aus Calciumhydrat, wie auch aus nachfolgender Analyse eines guten Chlorkalkes hervorgeht:

1) J. 1881, 281 mit vollständiger älterer Literatur; 1882, 378; 1883, 351; 1886, 301; 1887, 549.

CaO	39,89	entspr.	$2\,CaOCl_2 + H_2O$.	82,65
bleich. Chlor .	43,13		$CaCO_3$	0,95
Cl als $CaCl_2$ . .	0,29		$CaCl_2$	0,44
H_2O (direct) .	17,—		$Ca(OH)_2$ . . .	6,80
CO_2 (direct) .	0,42		H_2O (frei) . . .	9,82
				100,66

Auch die neuesten Versuche von Lunge bestätigen die Formel $CaOCl_2$ für Chlorkalk (J. 1887). Myers (J. 1893) will $OCaCl_2$ haben.

Den Werthverlust des Chlorkalkes beim Aufbewahren in Fässern bei 5 bis 17° prüfte J. Pattinson. Drei Sorten Chlorkalk hatten am 29. Januar 1885 (I), sowie nach einjähriger Aufbewahrung in Fässern am 5. Januar 1886 (II) folgende Zusammensetzung:

	A		B		C	
	I	II	I	II	I	II
Wirksames Chlor	37,00	33,80	38,30	35,10	36,00	32,90
Chlor als Chlorid	0,35	2,41	0,59	2,42	0,32	1,97
Chlor als Chlorat	0,25	0	0,08	0	0,26	0
Kalk	44,49	43,57	43,34	42,64	44,66	43,65
Magnesia	0,40	0,34	0,31	0,36	0,43	0,38
Eisenoxyd	0,05	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02
Thonerde	0,43	0,35	0,41	0,36	0,33	0,35
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure	0,13	0,80	0,30	1,48	0,48	1,34
Silicate	0,40	0,50	0,30	0,04	0,50	0,50
Wasser	16,45	18,15	16,33	17,20	17,00	18,89
Gesammt-Chlor	37,60	36,24	38,97	37,52	36,58	34,87

Specifisches Gewicht von Chlorkalklösungen nach Versuchen von Lunge (J. 1893).

Spec. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter	Spec. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter
1,115	71,50	1,060	35,81
1,110	68,00	1,055	32,68
1,106	65,33	1,050	29,60
1,105	64,50	1,045	26,62
1,100	61,50	1,040	23,75
1,095	58,40	1,035	20,44
1,090	55,18	1,030	17,36
1,085	52,27	1,025	14,47
1,080	49,96	1,020	11,41
1,075	45,70	1,015	8,48
1,070	42,31	1,010	5,58
1,065	39,10	1,005	2,71

Chlorometrie. Das Verfahren zur Bestimmung des bleichenden Chlores im Chlorkalk von G. Lunge beruht darauf, dass unterchlorigsaure Salze, mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt, augenblicklich ihren wirksamen Sauerstoff hergeben, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so dass man die doppelte Menge Sauerstoff erhält. — Man stellt z. B. in gewöhnlicher Weise eine (trübe) Chlorkalklösung von 10 g Substanz in 250 cc Wasser her, pipettirt davon 5 cc (= 0,2 g Chlorkalk) heraus und lässt dies in den äusseren Raum des Zersetzungsfläschchens des Nitrometers fliessen. In das innere Röhrchen gibt man eine überschüssige Menge von Wasserstoffsuperoxyd; hierzu werden 2 cc des käuflichen Stoffes genügen, welcher ja nahezu ein 10faches Volumen an wirksamem Sauerstoff enthält. Nun steckt man das Fläschchen auf den Kautschukpfropfen auf, indem man es beim Halse fasst, um merkliche Erwärmung desselben zu vermeiden, dreht dann den Hahn des Nitrometers so, dass das Fläschchen mit dem Messrohre

verbunden ist, in welchem das Quecksilber vorher auf den Nullpunkt eingestellt war, neigt das Fläschchen, so dass die Flüssigkeiten sich vermischen, schüttelt einige Augenblicke um, stellt das Quecksilber in beiden Röhren in gleicher Höhe und liest ab. — Bei Verwendung von 0,2 g Chlorkalk entspricht je 1 cc Gas, auf 0° und 760 mm berechnet, 5 franz. Grad oder 1,632 Proc. bleichendem Chlor. Löst man 7,917 g Chlorkalk auf 250 cc und verwendet zu jeder Probe 5 cc Lösung, so entspricht 1 cc Gas 2 Proc. Chlor (J. 1886, 301).

Die Bestimmung des „bleichenden" Chlors, also von freier HOCl oder von NaOCl, geschieht durch Titrirung mit Natriumarsenit nach Penot, wobei der Endpunkt der Reaction durch Tüpfeln ermittelt wird. Hierbei wird scharf alles HOCl und NaOCl in NaCl übergeführt. — Zur Bestimmung des gesammten als Hypochlorit und Chlorid vorkommenden Chlors wird ein Theil der in der vorigen Operation erhaltenen Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Silbernitrat titrirt, bis die rothbraune Farbe des arsensauren Silbers auftritt. — Zur Bestimmung des chlorsauren Salzes wird ein anderer Theil der in der ersten Operation erhaltenen Flüssigkeit, welche also kein Hypochlorit, dagegen noch alles Chlorat enthält, im Ventilkolben mit einer stark sauren Eisenvitriollösung gekocht, deren Chamäleonwerth zugleich bestimmt wird, und nach dem Erkalten mit Chamäleon zurücktitrirt.

Chlorimetrische Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika drückt man die Stärke des Chlorkalkes in Graden aus, welche gleich sind den Procenten an wirksamem Chlor, in Frankreich (und auch in einigen deutschen Fabriken) dagegen bedeuten die Grade die Anzahl Liter Chlorgas von 0° bis 760 mm Barometerstand, welche aus 1 k des zu prüfenden Chlorkalkes frei gemacht werden können.

Chloralkali. Von den sogenannten Chloralkalien wendet man das unterchlorigsaure Kalium oder Chlorkali *(Eau de Javelle)* und die entsprechende Natriumverbindung *(Eau de Labarraque)* an. Man stellt diese Bleichflüssigkeiten (Fleckwasser) dar, indem man durch eine kalte Lösung ätzender oder kohlensaurer Alkalien Chlor leitet:

$$2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Chlornatrium scheidet sich bei einer bestimmten Concentration der Lauge aus. Um eine möglichst starke Lösung von Hypochlorit zu erhalten, beginne man mit einer Stärke der Lauge, dass das ausgeschiedene Salz sich leicht zu Boden setzt. Die Temperatur muss so niedrig als möglich gehalten werden, jedenfalls unter 27°, und es muss stets ein Ueberschuss an Alkali vorhanden sein. Von Zeit zu Zeit gibt man etwas festes Natriumhydrat zu der Lösung, da in dem Maasse, wie sich Kochsalz ausscheidet und die Reaction vorwärts schreitet, die Concentration sich verringert. Das spec. Gewicht der Lösung darf jedoch nicht so gross werden, dass das Kochsalz an die Oberfläche steigt. Von dem Zeitpunkte an bemerkt man einen starken Gehalt an Chlorat. Auf die Beständigkeit von Hypochloritlösungen übt vor allem die Gegenwart von Eisen, worauf auch die oft beobachteten Färbungen der Lösungen zurückzuführen sind, einen schädigenden Einfluss aus. Versuche ergaben, dass bis zu dem Punkte, wo die Abscheidung von Kochsalz beginnt, Hypochlorit sehr beständig ist. Die Beständigkeit nimmt langsam ab bis zu dem Punkte, wo alles freie Salz sich abgeschieden hat, Abwesenheit von Eisen vorausgesetzt. Darüber hinaus ist Hypochlorit absolut unbeständig, wie auch aus dem Massenwirkungsgesetze hervorgeht. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung $3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$ (J. 1899). — Elektolytisch S. 551.

Wenn man Chlorkalk mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat behandelt, so scheidet sich Calciumcarbonat oder -sulfat ab, während Hypochlorit und Chlorür des Alkalimetalles gelöst bleiben:

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaOCl = NaCl.$$

Das Aluminiumhypochorit, $Al_2(OH)_6Cl_6$, wird durch Vermischen von Chlorkalklösung und Aluminiumsulfat erhalten; es wirkt lediglich durch Abgabe von Sauerstoff und Chloraluminium ($Al_2(OH)_6Cl_6 = 3O + 3H_2O + Al_2Cl_6$) entsteht. Weiss will Chlor auf Aluminate einwirken lassen. — Chlormagnesia (Magnesiumhypochlorit, Ramsay's oder Crouvelle's Bleichflüssigkeit), durch Zersetzen von Chlorkalk mit Bittersalz dargestellt, ist, wie die Thonerdeverbindung ein energisches Bleichmittel. Vor dem Chlorkalk hat sie bei ihrer Anwendung zum Bleichen zarterer Stoffe den Vorzug des Fehlens der Nebenwirkung einer ätzenden alkalischen

Erde. — Neuerdings ist Zinkhypochlorit (Varrentrapp's Bleichsalz) als Bleichmittel empfohlen worden; man versetzt Chlorkalk mit Zinkvitriol oder mit Chlorzink, im ersteren Falle fallen Gyps und Zinkvitriol nieder und Unterchlorigsäure bleibt in Lösung, die im zweiten Falle mit Chlorcalcium gemengt ist. (Vgl. J. 1885, 258; 1887, 552.)

Kaliumchlorat. Chlorsaures Kalium, $KClO_3$, wurde früher dargestellt, indem man Chlor durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat leitete, wobei eine Lösung entstand, welche Kaliumchlorat und Chlorkalium enthielt. Das Kaliumchlorat krystallisirt aus der Flüssigkeit zuerst heraus; die Mutterlauge liefert beim Abdampfen Chlorkalium. Die Krystalle von Kaliumchlorat werden mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. 100 k Potasche geben 9 bis 10 k Kaliumchlorat. Jetzt lässt man meist Chlor auf Kalkmilch bei höherer Temperatur einwirken; es entsteht Chlorcalcium und Calciumchlorat, welches letztere durch Chlorkalium zersetzt wird:

$$2KCl + 6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 2KClO_3 + 6CaCl_2 + 6H_2O.$$

Man verwendet zur Sättigung der Kalkmilch zwei mit einander verbundene eiserne, mit Blei ausgekleidete Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem Chlorentwickler sind dieselben durch Röhren derartig verbunden, dass sich der Inhalt des einen dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem andern das etwa unabsorbirt gebliebene Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in dem ersten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische Kalkmilch ersetzt, und der Chlorstrom gewendet, so dass er das zweite Gefäss jetzt zuerst betritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium zeigt eine rosenrothe Farbe, welche nach einigen Angaben von Uebermangansäure, nach anderen dagegen von Eisensäure herrührt, da sie auch bei Fernhaltung allen Mangans auftritt. Die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit ist auch da das Zeichen der vollständigen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dargestellt wird. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium versetzt, bis zu 1,28 Vol.-Gew. eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von den zuerst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf 1,35 Vol.-Gew. eingedampft, wodurch eine zweite, wenn auch geringere Menge Kaliumchlorat gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 Proc.) des vorhandenen Kaliumchlorats bleibt stets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten ist. Die gewonnenen Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. Um diese zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kalium in möglichst wenig heissem Wasser, gibt zu 10 hl der Lösung 2,5 k Soda und lässt, nachdem der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Zur Chloratbildung ist ein geringer Chlorüberschuss erforderlich, eine besondere Erwärmung ist beim Grossbetrieb nicht nöthig, vielmehr genügt die bei der Reaction selbst entstehende Wärme zur Vollendung der Reaction (J. 1885, 259).

Auch durch Kochen einer Chlorkalklösung und Eindampfen derselben bis zur Trockne bildet sich Calciumchlorat, das durch Kaliumcarbonat oder Chlorkalium in Kaliumchlorat übergeführt wird. Alter Chlorkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theile schon verloren, enthält Calciumchlorat und lässt sich noch zur Fabrikation von Kaliumchlorat anwenden.

Nach Hammill (J. 1889) werden nach dem jetzigen Verfahren die stark chlorcalciumhaltigen Laugen 10 bis 14 Tage zur Krystallisation hingestellt, dabei nur 76 bis 77 Proc. des darin enthaltenen Chlorats gewonnen, während das übrige als solches verloren ist. Er wendet daher künstliche Abkühlung mittels Kältemaschinen an. Die Krystallisirgefässe erhalten einfache Rohrsysteme zur Kreisung der Kühlflüssigkeit, so dass das Arbeiten zum Ausbringen der Krystalle nicht erschwert wird. In den ersten 3 bis 4 Tagen kühlen sich die Laugen in der Regel von selbst auf die gewöhnliche Temperatur von 15° ab. Erst dann wird mit künstlicher Wärmeentziehung begonnen. Bei Versuchen mit einer durchaus nicht vortheilhaft arbeitenden Maschine waren höchstens weitere 3 Tage erforderlich, um die Temperatur auf — 12° zu erniedrigen. Während man bisher in 14 Tagen bei günstigen Temperaturverhältnissen eine Re-

duction des Chloratgehalts der Laugen auf 27 bis 30 g im Liter erreichte, enthielten die nach diesem Verfahren behandelten Laugen durchschnittlich nur noch 13,54 g Kaliumchlorat im Liter, entsprechend einer Erhöhung der Ausbeute von 76 auf 87,12 Proc. Mit einer besseren Einrichtung hofft er die Abkühlung auf — 23° zu treiben und damit die Gesammtausbeute auf 90,5 Proc. zu erhöhen. Um die gleichzeitige Krystallisation von Chlorcalcium zu verhüten, dürfen die zur Kühlung kommenden Laugen eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Versuche haben ergeben, dass bei einer Dichtigkeit der Mutterlaugen von

1,410,	$CaCl_2$	anfängt	zu	krystallisiren	bei	+ 2,2°
1,400,	„	„	„	„	„	— 1,1°
1,390,	„	„	„	„	„	— 4,4°
1,380,	„	„	„	„	„	— 7,2°
1,375,	„	„	„	„	„	— 11,6°
1,370,	„	„	„	„	„	— 13,3°
1,360,	„	„	„	„	„	— 23,3°
1,350,	„	noch nicht krystallisirt			„	— 25°

Nach Muspratt wird die durch Einleiten von Chlor in Magnesiamilch erhaltene Lösung auf 35 bis 50° B. eingedampft, so dass beim Erkalten ein Theil Chlormagnesium herauskrystallisirt. Diese Lauge wird nun mit Kaliumchlorid zersetzt unter Bildung von Kaliumchlorat und Magnesiumchlorid. Durch Krystallisation scheidet sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält nur noch 5 bis 10 Proc. vom Gesammtgehalte des Kaliumchlorates, deren Gewinnung nicht lohnt. Diese Lauge wird nun mit Salzsäure und Wasserdampf weiter behandelt. Hierbei zersetzt sich das Kaliumchlorat in Kaliumchlorid unter Freiwerden von Chlor, welches man mit Hilfe von Magnesia oder Kalk absorbirt. Die Salzsäure im Ueberschusse enthaltende Lösung wird mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und bildet alsdann eine mit einer sehr geringen Menge von Kaliumchlorid verunreinigte Lösung von Magnesiumchlorid, welche in Deutschland allerdings wenig Werth hat. Da aber die Ausbeute grösser ist als beim Kalkverfahren, so verdient das Magnesiaverfahren Beachtung. (Vgl. J. 1887, 552; 1889, 452.)

Zur Gewinnung von Kaliumchlorat empfiehlt Bayer (J. 1895) Zinkoxyd anstatt des Kalkes bez. der Magnesia, um auf diese Weise zu einem werthvolleren Nebenproducte, dem Chlorzink, zu gelangen.

Elektrolytisch wird jetzt viel Kaliumchlorat hergestellt (S. 554).

Die Darstellung von Chloraten geschieht nach J. Hargreaves (J. 1897) durch Einwirkung von Chlor auf Alkalisalze oder Erdalkalisalze in fester Form in der Weise, dass die Trennung der entstehenden Chlorverbindungen auf Grund ihres Lösungsvermögens in Wasser geschieht, indem die leichter löslichen Salze gelöst und abgeleitet werden, während die weniger löslichen Salze zurückbleiben. Fig. 445 ist ein Schnitt eines Absorptionsthurmes, Fig. 446 ein unter rechtem Winkel geführter Verticalschnitt der Fig. 445, und Fig. 447 ein Horizontalschnitt nach der Linie 3—3 der Fig. 446. Zur Herstellung des Natriumchlorats eignet sich Soda, welche mit Wasser angerührt in den aus Steinen, Ziegeln o. dgl. aufgebauten Absorptionsthurm *A* von oben aufgegeben wird, während die chlorirten Producte unten abgezogen werden. *B* ist die mit der Soda zu beschickende Kammer, deren unterer Theil einen aus prismatischen Trägern *C* gebildeten Treppenrost enthält, der ein allmähliches und unbehindertes Nachsinken des Rohmaterials und gleichzeitig die freie Circulation des Gases gestattet. Die Soda wird hierbei durch die Träger zurückgehalten und kann an tiefster Stelle erst dann in die Chlorirungskammer *D* fallen, wenn die Chlorirung ganz oder fast ganz vollendet ist. Unterhalb der Träger *C* können Querträger *c* eingestellt werden, sobald der Durchgang des Materials ein zu rascher ist. Das Chlor tritt in die Kammer *D* durch das Rohr *E* und den Kanal E^1 ein, aus dem es zum Theil nach unten in den unteren Raum d^1 und durch den Rost *d* in die Kammer *D* einströmt, zum Theil über die Scheidewand d^2 weg

direct zu dem Treppenrost C geführt wird. In der Kammer D wirkt somit das Chlor auf die noch unzersetzte Natriumverbindung ein. Während der Apparat im Gang ist, wird das Natriumchlorid, welches in der Chloratflüssigkeit ungelöst bleibt, in der Kammer D sich auf dem Rost ansammeln und kann von Zeit zu Zeit durch mittels

Fig. 445.

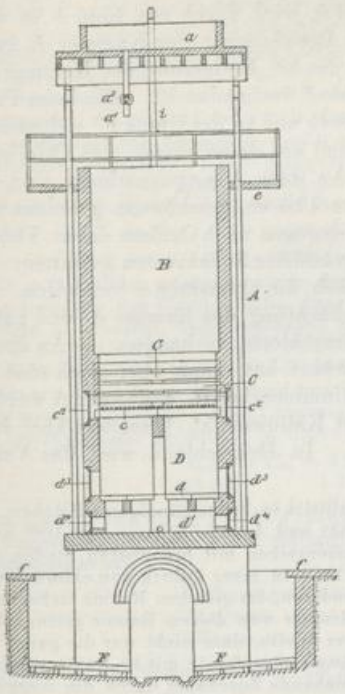
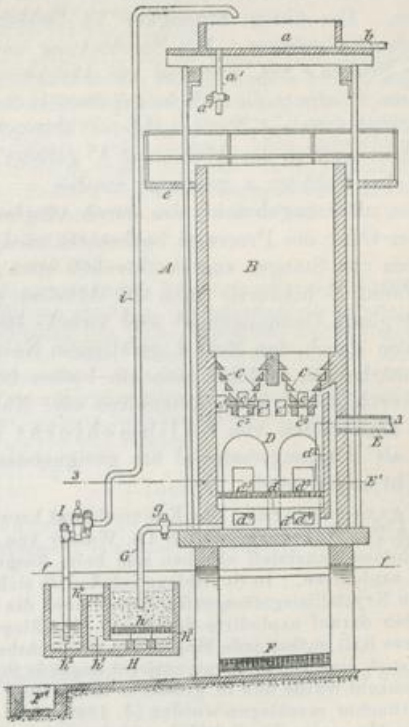
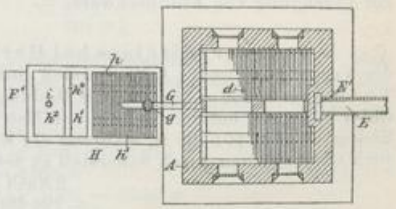


Fig. 446.



Thüren verschliessbare Oeffnungen d^3 ausgezogen und auf den Trockenboden F abgeworfen werden, von welchem die Flüssigkeit in die Rinne F^1 abfliesst. — Die Chloratflüssigkeit fliesst aus dem Raum d^1 durch ein mit Regulirhahn g versehenes Rohr G in einen Sättigungsbehälter H. Letzterer besteht aus drei Abtheilen $h\,h^1\,h^2$, von welchem der erste, h, mit Sodastücken beschickt wird, die auf einem Rost oder durchlöcherten Boden h^3 liegen. Das Rohr G taucht entsprechend tief in die Mischung von Soda und Chloratflüssigkeit ein, um das Entweichen von Chlorgas zu verhindern, indem die Sodastücke alles in der Flüssigkeit vorhandene freie Chlor absorbiren. Die Chloratlösung fliesst in die Abtheilung h^1 und über die Scheidewand h^4 in die dritte Abtheilung h^2; sie kann nun in Eindampfpfannen geleitet und in gewöhnlicher Weise raffinirt werden, oder man kann sie mittels Pumpe I und Rohr i in den Behälter a heben und zum Theil mit zum Lösen der unzersetzten Soda verwenden, welche sich in dem oberen Theil der

Fig. 447.



Kammer B befindet. Zu diesem letzteren Zwecke wird die Flüssigkeit aus dem Behälter a in entsprechenden Theilmengen durch das mit Hahn a^2 versehene Rohr a^1 abgelassen. Etwaige mit der Flüssigkeit in den Behälter a geführte Sodatheilchen sinken hierbei zu Boden und werden ebenfalls durch das Rohr a^1 in die Kammer B geführt. An dem Rohr a^1 kann eine Spritzrose oder ein Schlauch befestigt sein, um die nicht zersetzte Soda sammt der Flüssigkeit auf das in der Kammer B befindliche Material zu sprengen. Die übrige Flüssigkeit im Behälter a wird durch ein Rohr b in die Eindampfpfannen geleitet. Die Beschickung und Besichtigung der Kammer B geschieht von der Brücke e aus, während zur Aufnahme der bei Entleerung der Kammer D ausgezogenen Producte die übliche gepflasterte Sohle f vorhanden ist. Die beim Trocknen des unlöslichen Salzes (Natriumchlorid) abtropfende und in der Rinne F^1 sich sammelnde Flüssigkeit kann in der Abtheilung h^2 geführt und aus dieser sammt der Chloratflüssigkeit in den Behälter a gepumpt werden. — An dem Absorptionsthurm sind Schauöffnungen c^1 c^2 angebracht, die durch verglaste Thüren geschlossen gehalten werden, wenn der Gang des Processes beobachtet wird, dagegen nach Oeffnen dieser Thüren das Einführen von Stangen zum Aufbrechen etwa gebildeter Sodakrusten gestatten. Durch die Oeffnung c^2 hindurch kann der Arbeiter auch die Querstäbe c verstellen. Aehnliche verglaste Oeffnungen d^4 sind zwecks Beobachtung des Raumes d^1 und zum Ausziehen von durch den Rost d gefallenem Natriumchlorid vorhanden. — An Stelle des Natriumcarbonats, welches sich am besten bewährt hat, kann aber auch eine andere Natriumverbindung, z. B. Aetznatron oder Natriumbicarbonat, angewendet werden. — Für die Darstellung von Kaliumchlorat ist Kaliumsulfat, besonders aber Kaliumchlorid als Ausgangsmaterial am geeignetsten. In Deutschland wird das Verfahren noch nicht angewendet.

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat krystallisirt in luftbeständigen Blättchen, welche sich in 16 Th. Wasser von 15°, 8 Th. Wasser von 35° und 1,6 Th. Wasser von 100° auflösen, beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und beim Zusammenreiben mit brennbaren Stoffen auf das heftigste explodiren. In St. Helens entzündete sich 1899 in einer Fabrik von chlorsaurem Kali zuerst ein Krystallisirgefäss, sofort darauf auch die anderen, im gleichen Raume stehenden, und 10 Minuten darauf explodirte das durch eine Ziegelmauer von diesem Raume getrennte, 156 t chlorsaures Kali enthaltende Magazin in so furchtbarer Weise, dass nicht nur die ganze Fabrik, sondern auch eine 150 m davon entfernt liegende Schwefelsäurefabrik mit 10 Kammern der Erde gleich gemacht wurde und in grösserer Entfernung stehende Zuschauer durch die weggeschleuderten Trümmer erschlagen wurden (J. 1899). Es findet Anwendung in der Feuerwerkerei als Zusatz zur Masse der Zündhütchen und der Zündpillen der Zündnadelgewehre, zur Bereitung der Zündstoffe und des Kaliumpermanganates, als oxydirendes Mittel in der Zeugdruckerei z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz. —

Wärmeverhältnisse bei Herstellung von Chlor und dessen Verbindungen. Bei der Vereinigung von 1 k Wasserstoff mit 35,5 k Chlor zu 36,5 k Chlorwasserstoff werden nach Thomsen 22 000 w frei, bei der Bildung von festem Chlornatrium aus 23 k Natrium und 35,5 k Chlor 97 700 w, bei der Bildung von Natriumhydrat aus 23 k Natrium, 1 k Wasserstoff und 16 k Sauerstoff aber 101 900 w, während die Reaction $Na_2 + O = Na_2O$ 80 400 w liefern. Der Versuch Chlornatrium durch Sauerstoff zu zersetzen:

$$\begin{array}{ccc} 2\,NaCl + O & = & Na_2O + Cl_2 \\ -195\,400 & & +80\,400 \end{array}$$

erscheint bei dem gewaltigen Wärmebedarf von 115 000 w ziemlich aussichtslos. Die Zersetzung des Chlornatriums mit Wasserdampf:

$$\begin{array}{ccccc} NaCl + H_2O & = & NaOH & + & HCl \\ -97\,700 \quad -57\,000 & & +101\,900 & & +22\,000 \end{array}$$

würde dagegen nur 30 800 w erfordern. Dass sie trotzdem bis heute nicht praktisch ausführbar ist, hat auch Lunge hervorgehoben.

Allgemeine Beachtung findet augenblicklich die Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium durch Glühen im Luftstrom:

$$\begin{array}{ccc} MgCl_2 + O & = & MgO + Cl_2 \\ -151\,000 & & +144\,000 \end{array}$$

Es sind also nur 7000 w erforderlich. Nimmt man aber an, dass sich aus dem feuchten Chlormagnesium erst Magnesiumhydrat bildet, dessen Bildungswärme = 149 000 w, so wären nur 2000 w erforderlich. Pechiney (S. 512) verwendet Oxychlorid. Da nach André ein geschmolzenes Gemenge von $MgO + MgCl_2$ 15 400 w gibt, $MgCl_2 . 6 H_2O + MgO$ dagegen — 600 w, so dürfte sich daraus theilweise erklären, weshalb das Pechiney'sche Gemenge bei der Herstellung nicht über 300° erhitzt werden darf. Soll aus Chlormagnesium Salzsäure hergestellt werden:

$$\begin{array}{ccccccc} MgCl_2 & + & H_2O & = & MgO & + & 2\,HCl \\ -151\,000 & & -57\,000 & & +144\,000 & & +44\,000 \end{array}$$

so sind 20 000 w erforderlich; dieses Verfahren stellt sich also im Wärmebedarf ungünstiger als die Herstellung von Chlor, weil eben die Bildungswärme des Wasserdampfes grösser ist, als die des Chlorwasserstoffes. Noch ungünstiger stellt sich die Sache, wenn man vom krystallisirten Chlormagnesium ausgeht, da bei der Bildung von $MgCl_2 . 6 H_2O$ aus $MgCl_2$ noch 33 000 w frei werden, welche bei der Zerlegung wieder zugeführt werden müssen. Die Entwickelung von Salzsäure beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlormagnesium ist somit durch thermochemische Vorgänge allein bis jetzt nicht erklärlich. — Einfach stellt sich dagegen die Oxydation des Chlorwasserstoffs durch atmosphärischen Sauerstoff beim Deacon'schen Verfahren:

$$\begin{array}{ccccc} 2\,HCl & + & O & = & H_2O + Cl_2 \\ -44\,000 & & & & +57\,000 \end{array}$$

Für je 71 k Chlor werden somit in der Deacon'schen Zersetzungskammer 13 000 w frei. Bei guter Isolirung der Wände dürfte diese Wärme genügen, die erforderliche Temperatur der Thonfüllung zu erhalten, ohne besondere Erhitzung des Chlorwasserstoff- und Luftgemisches. Wie gross die nachfolgende Kühlvorrichtung sein muss, hängt natürlich von der Zusammensetzung des Gasgemenges und dessen Temperatur ab. — Die Angabe, dass bei der Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium Chlor und Wasserdampf wieder Chlorwasserstoff zurückbilden, erscheint unwahrscheinlich. Dass Chlorwasser leicht in Salzsäure übergeht, erklärt sich aus der grossen Lösungswärme derselben; in Gegenwart von viel Wasser:

$$\begin{array}{ccccccc} H_2O & + & Cl_2 & = & 2\,HCl . aq & + & O \\ -68\,400 & & & & +78\,600 & & = +10\,200\,w \end{array}$$

Um die Berechnung des Wärmebedarfes des Pechiney'schen Zersetzungsofens übersichtlicher zu machen, sei angenommen, die Zusammensetzung des bei 1000° zersetzten Gemisches sei

Chlormagnesium	47,5 Proc.
Magnesia	30,0 „
Wasser	22,5 „

Die Hälfte des Chlores entweiche als Salzsäure; 200 k der Masse würden dann geben:

Chlor	35,5 k
Chlorwasserstoff	36,5 „
Wasserdampf	36,0 „
Magnesia	100,0 „
	208,0 k

Dazu sind 8 k Sauerstoff aus der eingeblasenen atmosphärischen Luft verbraucht. Man darf wohl annehmen, dass 200 cbm Luft mit hindurchgehen (die 8 k Sauerstoff brauchen hier nicht weiter berücksichtigt zu werden). Die Erhitzung derselben auf 1000° erfordert nun:

$$200 \times 0{,}31 \times 1000 = 62\,000\ w$$

Die 100 k Magnesia: $100 \times 0{,}244 \times 1000 = 24\,400$ w
Das Chlor: $35{,}5 \times 0{,}12 \times 1000 = 4260$ w
Der Chlorwasserstoff: $36{,}5 \times 0{,}19 \times 1000 = 6935$ w
Das Wasser: $36\,[620 + (900 . 0{,}48)] = 37\,872$ w.

Für die Entwickelung von 35,5 k Chlor aus Chlormagnesium sind 3500, für Chlorwasserstoff 10 000 w erforderlich. Somit ergibt sich folgende Wärmevertheilung für je 35,5 k Chlor:

Chemische Arbeit	13 500 w
Lufterhitzung	62 000
Magnesia	24 400
Wasserdampf	47 900
Chlor und Chlorwasserstoff .	11 200
	149 000 w

Dazu kommen die Verluste durch Leitung und Strahlung des Mauerwerkes. Da fast die Hälfte des Wärmeverbrauches auf die Erhitzung der Luft entfällt, so ist die Regelung der Luftzufuhr sehr wesentlich. Es wäre auch sehr zu empfehlen, die Luft in ähnlicher Weise wie es beim Heissblasen des Ofens geschieht, durch die abziehenden Gase möglichst hoch vorzuwärmen. Gleichzeitig würde dadurch der Kühler entlastet, welcher jetzt

$$62\,000 + 37\,900 + 11\,200 = 111\,100 \text{ w}$$

zu bewältigen hat.

Bei der Verarbeitung von Chlorcalcium ergeben sich:

$$\begin{array}{lllll} CaCl_2 & + O & = CaO & + Cl_2 & \\ -170\,230 & & +131\,360 & & = -38\,870 \text{ w} \end{array}$$

und

$$\begin{array}{lllll} CaCl_2 & + H_2O & = CaO & + 2HCl & \\ -170\,230 & -57\,000 & +131\,360 & +44\,000 & = -51\,870 \text{ w.} \end{array}$$

Chlorcalcium stellt sich also bezüglich des zur Zersetzung erforderlichen Wärmebedarfes wesentlich ungünstiger als Chlormagnesium.

Bei der Herstellung von Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure bildet sich zunächst Bisulfat:

$$\begin{array}{lllll} NaCl & + H_2SO_4 & = NaHSO_4 & + HCl & \\ -97\,700 & -192\,900 & +267\,800 & +22\,000. & \end{array}$$

Der Wärmebedarf ist also fast Null. Bei der Bildung von Monosulfat:

$$\begin{array}{lllll} 2\,NaCl & + H_2SO_4 & = Na_2SO_4 & + 2\,HCl & \\ -195\,400 & -192\,900 & +328\,500 & +44\,000 & \end{array}$$

sind dagegen 15 800 w erforderlich; zur Beendigung der Reaction muss somit das Gemenge erhitzt werden, wie ja auch die Erfahrung zeigt.

Zur Berechnung des Gesammtwärmebedarfes eines Sulfatofens sei angenommen, dass die zur Zersetzung von 117 k Chlornatrium erforderlichen 98 k Schwefelsäure mit 30 k Wassergehalt verwendet werden, dass der Chlorwasserstoff im Mittel mit 400°, der Wasserdampf im Durchschnitt mit 500° entweichen, während das Sulfat auf 600° erhitzt wird. — Die spec. Wärme des Sulfates zu 0,232 angenommen, sind zur Erhitzung der 142 k Sulfat

$$142 \times 0{,}232 \times 600 = 19\,766 \text{ w}$$

erforderlich. — Die spec. Wärme des Chlorwasserstoffes ist im Mittel 0,19, somit

$$73 \times 0{,}19 \times 400 = 5548 \text{ w.}$$

Um Wasser von etwa 17° in Dampf von 500° überzuführen, sind 812 w erforderlich, für 30 k somit 24 360 w. — Somit für

Erhitzung des Sulfates	19 766 w
„ des Chlorwasserstoffes	5 548
„ des Wasserdampfes	24 360
Chemische Arbeit	15 800
zusammen rund	66 000 w.

Bei der Salzsäurecondensation sind durch Abkühlung zu beseitigen für

Wasserdampf	24 360 w
Chlorwasserstoff, Eigenwärme	5 548
„ Lösungswärme rund . .	15 000
zusammen rund	45 000 w.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass zwar der Wasserdampf, nicht aber die Feuergase in die Condensation gelangen. — Selbstverständlich sollen diese Zahlen nur andeuten, in welcher Weise — auf Grund von entsprechenden Analysen — derartige Rechnungen ausgeführt werden können.

Der leichten Ausführbarkeit der Oxydation des Weldonschlammes entsprechend, ist dieselbe mit Wärmeentwickelung verbunden, indem die Bildung von Oxydulhydrat 94 770, die des Superoxydhydrates 116 280 w liefert (vgl. J. 1883, 360). Die Zersetzung des letzteren mit conc. Salzsäure gibt:

$$\begin{array}{lllll} MnO_3H_2 & + 4HCl.aq & = MnCl_2.aq & + Cl_2 & + 3H_2O \\ -116\,300 & -148\,000 & +128\,000 & & +205\,200 \end{array}$$

rund 69 000 w. Sobald daher das Gemisch auf die Reactionstemperatur gebracht ist, geht die Chlorentwickelung leicht vor sich.

Die Wärmeverhältnisse der Chlorkalkfabrikation sind noch nicht festgestellt, wohl aber, dass nach der Reaction

$$2\,KOH.aq + Cl_2 = KCl.aq + KOCl.aq$$

bei Bildung von Kaliumhypochlorit in wässeriger Lösung 24 600 w frei werden, bei Bildung von Kaliumchlorat in wässeriger Lösung:

$$6\,KOH.aq + 3\,Cl_2.aq = 5\,KCl.aq + KClO_3.aq$$

aber 97 000 w.

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands im J. 1899:

	Einfuhr	Ausfuhr
Chlorkalk	323 t	17423 t
Chlorsaure Alkalien	1297	680

Elektrolytische Herstellung von Chlor und Alkalien.

Die Herstellung von Chlor und Chloraten einerseits und die der Alkalien und kohlensauren Alkalien andererseits durch Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium hat in den letzten Jahren eine solche Bedeutung gewonnen, dass voraussichtlich die meisten älteren Verfahren allmählich durch die Elektrolyse verdrängt werden [1]).

Auf die Theorie der Elektrolyse kann hier nur verwiesen werden [2]).

Elektrische Einheiten. Reichsgesetz, betreffend die elektrischen Maasseinheiten. Vom 1. Juni 1898.

§ 1. Die gesetzlichen Einheiten für elektrische Messungen sind das Ohm, das Ampère und das Volt.

§ 2. Das Ohm ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtenden Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14 4521 g beträgt.

§ 3. Das Ampère ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt durch den veränderlichen elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgang durch eine wässerige Lösung von Silbernitrat in einer Secunde 0,001 118 g Silber niederschlägt [3]).

§ 4. Das Volt ist die Einheit der elektromotorischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem Ampère erzeugt. (J. 1898, 239.)

---

1) Nach Lunge (J. 1896) ist chlorsaures Kali zuerst in Villers-sur-Hermes, dann in Vallerbes elektrolytisch dargestellt, Alkalien und Chlor aber zuerst in Deutschland (Griesheim). Die bereits früher eng liirten Chemischen Fabriken Griesheim a. M. und Electron bei Bitterfeld, welche die elektrolytische Darstellung von Aetzkali und Chlor bez. Chlorkalk aus Chlorkalium in grösstem Maassstabe betreiben, vereinigten sich zu einer neuen Firma „Chemische Fabrik Griesheim-Electron", welcher auch die neue Anlage in Ludwigshafen gehört. Andere Firmen, welche auch Aetzkali und Potasche, sowie Chlorkalk aus Chlorkalium elektrolytisch darstellen, sind die „Alkaliwerke Westeregeln", die chemische Fabrik „Bukau" und die „Elektrochemischen Werke" in Bitterfeld.

Ueber die Anlage der „Deutschen Solvay-Werke" in Bernburg, in welcher das Castner-Kellner-Verfahren eingeführt ist, liegen keine genaueren Daten vor. In England soll die Castner-Kellner-Comp. in Patentprocesse verwickelt sein. Günstig lauten die Berichte aus Amerika über dieses Verfahren. Dasselbe soll in zwei Neuanlagen von Solvay & Cp. in Jemappes (Belgien) und von Ljubimoff-Solvay & Cp. in Moskau zur Anwendung kommen. (Chem. Ind. 1899, 261 u. 511.)

2) Vgl. M. Le Blanc: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. (Leipzig, 1900); — H. Jahn: Grundriss der Elektrochemie (Wien, 1895); — W. Nernst: Theoretische Chemie, 3. Aufl. (Stuttgart, 1900); — W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (Leipzig, 1896—1900); — Ostwald: Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl. (Leipzig, 1899); — F. Kohlrausch und L. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen (Leipzig, 1898); — E. Kittler: Handbuch der Elektrotechnik, 2. Aufl.

3) Diese Bestimmungen weichen also von den früheren etwas ab (J. 1882, 1151; 1883, 1298; 1884, 1312).

Darnach liefert 1 Amp. 0,01044 mg Wasserstoff und damit auch 0,01044 mg Aequivalente aller übrigen Elemente und Verbindungen [1]). 1 Stunden-Ampère liefert 4,025 g Silber

oder 0,03758 g Wasserstoff,
1,322 g Chlor,
1,491 g NaOH,
1,716 g KOH.

Die Einheit der elektrischen Arbeit ist das Voltampère (VA) oder Watt = 0,102 mk. 1 Kilowatt = 1000 Watt, demnach 1 Kilowattstunde = 1,359 Pf. = 864 w. Ferner (secundl.):

VA	mk	w	Pf.
1	0,102	0,00024	0,00136
9,81	1	0,00235	0,0133
4164	425	1	5,73
736	75	0,1765	1

1 Stundenpferd = 635 w.

Die zur Zerlegung einer bestimmten Menge einer Verbindung oder Gewinnung eines Elementes oder einer Verbindung erforderliche Arbeitsleistung ergibt sich durch Multiplication der erforderlichen Ampère-Secunden oder -Stunden mit der durch Versuche festgestellten Spannung in Volt.

Chlor aus geschmolzenen Chloriden. Lyte (J. 1892, 1894 u. 1895) wollte Chlorblei, welches auf verschiedene Weise als Zwischenproduct gewonnen werden sollte, schmelzen und elektrolytisch zerlegen. Der Schmelzkessel *A* (Fig. 448) wird durch Feuerung *MN* erhitzt. *B* bezeichnet die glockenförmige Zelle aus Thon oder Graphit, deren unterer Rand in das geschmolzene Blei *L* eintaucht und die Chlorentwickelung abschliesst. In Anoden *E* aus hohlen Kohlenstäben mit Metallschmelzkern sind die Stromzuführungen eingebettet. Die Einführungsröhre *F* ist in dem abnehmbaren Deckel B^1 der Glocke *B* befestigt. *G* ist ein Gaseinlass und G^1 ein Gasauslass, *H* die Kathode, welche in das geschmolzene Blei eintaucht; letzteres fliesst bei *D* ab.

Vautin (J. 1894 u. 1895) will geschmolzene Chloride unter Verwendung eines Bleibades als Kathode elektrolysiren. Das auf dem Herd des Ofens befindliche Blei oder Zinn bildet die Kathode in dem elektrischen Stromlauf. Ueber das Metallbad wird

Fig. 448.

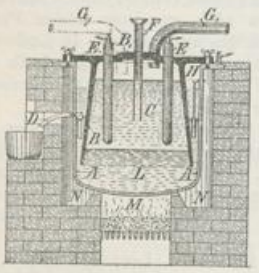
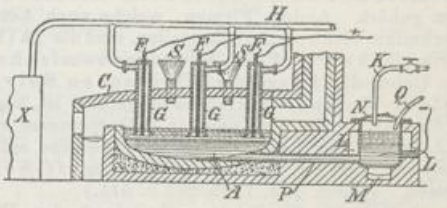


Fig. 449.



hierauf in dem Ofen *C* (Fig. 449) mittels der in seine Decke eingesetzten Rümpfe *S* ein Natron- bez. Kalisalz, besonders Chlorid, eingebracht. Ein oder mehrere Kohlenstäbe *F*

1) H = 1, was auch hier bequemer ist; wenn O = 16, so ergeben sich $\frac{1,118}{107,93}$ = 0,01036 mg Wasserstoff.

als Anode werden in die Salzschicht eingeführt. Diese Kohlenstäbe sind von Behältern *G* aus feuerfestem Thon umgeben, um sie vor der Einwirkung der oberhalb der Salzschicht durch den Ofen *C* ziehenden Flamme zu schützen. Diese Behälter haben ausserdem noch den Zweck, das Chlorgas aufzufangen, welches sich an den Anoden entwickelt, wenn die Salzschicht aus Kalium- bez. Natriumchlorid besteht. Das Chlor wird dann durch eine Rohrleitung *H* nach einer Kammer *X* geführt, welche Kalkhydrat enthält, um so für Bleichzwecke verwendbaren Chlorkalk zu produciren. — Ist das Verfahren im Gange, so wird der Ofen *C* bis zur Erzeugung einer Temperatur gefeuert, bei welcher nicht nur das auf den Herd aufgegebene Blei oder Zinn in flüssigem Zustande erhalten, sondern auch die Salzschicht geschmolzen wird. Ist der Stromkreis geschlossen, so wird das auf der Oberfläche des Metallbades freiwerdende Natrium bez. Kalium sofort von dem Blei oder Zinn legirt. Ein Kessel *N*, welcher durch einen Rost *M* gefeuert werden kann, dessen Flamme mittels der Feuerzüge *L* den Mantel des Kessels umspült, steht mit dem Herd *A* des Ofens durch ein Rohr *P* in Verbindung und füllt sich dadurch gleichfalls mit geschmolzenem Blei oder Zinn. Legirt sich nun das Blei- oder Zinnbad in dem Ofen *C* mit dem elektrolytisch gewonnenen Natrium bez. Kalium, so erstreckt sich diese Legirung auch auf das im Kessel *N* enthaltene Blei oder Zinn. Scheidet man nun hier aus der Legirung das Natrium bez. Kalium aus, so wird dasselbe auf dem Herd des Ofens *C* durch frisches Natrium bez. Kalium aus dem auf dem Blei- oder Zinnbad schwimmenden Salzelektrolyten ersetzt. Die Ausscheidung des Natriums bez. Kaliums erfolgt durch Umsetzen derselben in Natrium- bez. Kaliumhydrat durch einen Dampfstrahl, der mittels des Rohres *K* auf die Ladung in Kessel *N* geführt wird. Das so hergestellte Aetzalkali kann im flüssigen Zustande durch einen Ablasshahn entfernt werden. — Nach Kershaw (J. 1899) scheiterte das Verfahren an der erforderlichen hohen Spannung und den Natriumverlusten.

Nach Hulin (J. 1895 u. 1898) wurde die Abscheidung einer homogenen Legirung von Blei und Natrium, die schwerer ist als der Elektrolyt, dadurch bewirkt, dass neben die Kohleanoden in die Schmelze Kästen aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material eingehängt wurden, die Blei enthielten. Etwas Bleichlorid war in dem Chlornatrium gelöst. Die Kästen mit Blei waren mit den Anoden so verbunden, dass ein Theil des Stromes durch die Kohleanoden ging, wobei sich Chlor gasförmig entwickelte. Ein regelbarer Theil des Stromes wurde so abgezweigt, dass das Blei in den Kästen als Anode diente und bewirkte, dass so viel Bleichlorid sich bildete und in dem geschmolzenen Chlornatrium löste, als durch den Strom zersetzt wurde. Als Kathode diente das auf dem Boden des Schmelztiegels befindliche Blei. Da sich bei der Elektrolyse des bleichloridhaltigen Chlornatriums immer eine Bleinatriumlegirung abscheidet, die schwerer ist als die Schmelze, ist es nicht nöthig, die Wände des eisernen Schmelzgefässes mit einem isolirenden Material zu überziehen.

Es wurde bei den im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen ein Strom von 7 Volt Betriebsspannung angewandt, und es wurde mit Stromdichten von etwa 7500 Amp./qm gearbeitet. 12 Proc. des Stromes dienten zur Zersetzung des Bleichlorids. Es wurden für jede Pf.-Stunde 81 g reines Chlor und 54 g Natrium in Form der Legirung mit Blei erhalten. Diese Legirung enthält etwa 23 bis 25 Proc. Natrium; sie ist sehr spröde, hat graue Farbe und, je nach dem Gehalt und der Darstellungsart, muschligen oder körnigen Bruch und ist meist krystallinisch. Das spec. Gew. ist 3 bis 3,3. Legirungen mit 30 Proc. Natrium und mehr entzünden sich von selbst an der Luft. — Die Ueberführung des Natriums der Legirung durch Wasser in Aetznatron gelingt sehr leicht. Man muss nach dem Gegenstromprincip die frischen Legirungen mit den concentrirtesten Lösungen mit reinem Wasser ausziehen, schon um die allzu stürmische Einwirkung des reinen Wassers auf die natriumreichen Legirungen zu mässigen. Ausserdem erhält man dabei direct, ohne Eindampfung, Lösungen mit 750 bis 800 g Aetzalkali im Liter. Die Lösungen enthalten kein Blei und sind frei von Chlor, Sulfat und Sulfid. Das Blei wird nach der Auslaugung wieder als Kathode benutzt. Der Bleiverlust beträgt weniger als $^1/_2$ Proc. Die Verluste an Chlornatrium durch Verflüchtigung u. s. w. betragen nur 4 Proc. — Die Legirung

von Blei und Natrium kann man auch für manche Reductionsprocesse, z. B. bei der Darstellung des Antipyrins, für die Reduction von Nitraten zu Nitriten, von Sulfiten zu Hydrosulfiten und für ähnliche Zwecke benutzen, namentlich für solche, bei denen es auf eine gemässigte Reductionswirkung ankommt. Da bei geeigneter Auslaugung des Natriums das Blei im porösen Zustande zurückbleibt, kann man die Legirung in Gitter giessen und so Kathodenplatten für Accumulatoren darstellen. Wenn man andererseits die Legirung bei Luftzutritt auf dunkle Rothglut erwärmt, tritt gleichzeitige Oxydation des Natriums und des Bleis unter Bildung von Natriumplumbat ein, bei dessen Behandlung mit Wasser Bleisuperoxyd zurückbleibt.

Nach Kershaw (J. 1899) wurde bei Versuchen mit dem Hulin'schen Verfahren in Modane (Savoyen) ein Strom von 2000 A. und 32 V. in 4 Tiegel mit Natrium- und Bleichlorid geleitet. Die elektromotorische Kraft war 7 V. und 2400 A. auf 1 qm. Die elektrische Pferdekraft soll täglich 1,85 k Chlor und 1,24 k Natrium liefern:

	Elektromotor. Kraft	Ausbeute für 1 A.-Stde.		Ausbeute für 1 KW-Stde.		Ausnutzung in Proc.	
Nasser Weg:	Volt	NaOH	Cl	NaOH	Cl	Strom	Energie
Hargreaves-Bird .	3,4	1,196	1,057	351	310	80	54
Castner-Kellner .	4	1,363	1,136	340	284	91	52,3
Theoretisch . .	2,3	1,495	1,322	650	574	100	100
Trocken:							
Hulin	7	1,052	0,907	156	129	69,3	41,5
Theoretisch . .	4,2	1,495	1,322	356	314	100	100

Erforderliche elektrische Energie zur Erzeugung von 1 t 70proc. Aetznatron und 21 t Chlorkalk:

	KW-Stunden
Hargreaves-Bird, nass	2609
Castner-Kellner „	2694
Hulin, trocken	6106

Die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride ist wesentlich überholt durch die Elektrolyse der wässerigen Lösungen.

Elektroden. Wichtig für die Ausführung der Elektrolyse ist die Verwendung haltbarer Elektroden. Am häufigsten werden Kohlenelektroden (aus Retortengraphit u. dgl.) verwendet. Nach Zellner (J. 1899) hängt die Güte einer Kohle nicht von ihrem spec. Gewicht ab, sondern bloss von ihrer Structur, d. h. von dem Widerstand, den die einzelnen Theilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase entgegensetzen; geringe Porosität ist im Allgemeinen günstig, bietet aber auch kein unmittelbares Maass für die Haltbarkeit. Neutrale oder alkalische Elektrolyte begünstigen die Haltbarkeit der Elektroden, Sauerstoffentwickelung in saurer Lösung wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnissmässig wenig an. Der Verbrauch eines Kohlenkörpers hängt innerhalb gewisser Grenzen nur von der Spannung und Stärke des Stromes ab, d. h. er ist unabhängig von der Gestalt und der wirksamen Oberfläche der Elektrode, d. h.: Stromdichte und Kohlenverbrauch sind (gleiche Elektrolyte vorausgesetzt) einander proportional. Die Kohlenkörper dauern um so länger aus, je grösser das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Spannung und die Temperatur des Bades ist. Richtiges Verhältniss zwischen dem Widerstand der Kohle und dem des Bades verlängert die Lebensdauer der Kohlen.

Nach Steffahny (J. 1896) wird aus Theer, Russ und gemahlenem Graphit gepresste Kohle vor dem Brennen, mit einem steinpflasterartigen Ueberzuge von haltbarerer Kohle, vortheilhaft von billigen Retortengraphitbruchstücken versehen, welche ganz oder zum Theil in die noch weiche Kohlenmasse eingepresst oder aber durch ein geeignetes Bindemittel auf letztere aufgekittet werden, worauf dann das Brennen erfolgt.

Höpfner (J. 1897) empfiehlt cannelirte Kohlenplatten. Nach seinem ferneren Vorschlage wird eine entsprechende Anzahl beliebig grosser Kohlenstäbe oder -stücke pflastersteinartig unter Zuhilfenahme von Kittmasse aus nichtleitendem geeigneten

Material, wie z. B. Asphalt, Pech, Celluloid, Paraffin o. dgl. wasserdicht zu einer Platte zusammengeleimt bez. gekittet oder auf einer Unterlagsplatte bürstenartig verbunden. Man erhält so eine Elektrodenplatte, deren einzelne, sie zusammensetzende Kohlenstücke in der Regel ganz oder zum grössten Theile oberflächlich von einander isolirt sind. Einige der so hergestellten Elektrodenplatten werden, nachdem alle nichtleitenden Stellen durch Einreiben von Graphitpulver auf einer Seite leitend gemacht worden sind, galvanisch mit einem Metallüberzuge versehen.

Ausgezeichnet ist Platin. Nach Heräus (J. 1896) werden zwei oder mehrere Stäbe aus leitendem Material, welche mit Platinblech gut anschliessend überzogen sind und wie solche bereits als Elektroden verwendet worden sind, oben durch leitende oder nicht leitende Stege mit einander verbunden, dann wird der Zwischenraum zwischen ihnen, soweit sie in das elektrolytische Bad eintauchen, durch ein dünnes Platinblech überbrückt. Bei diesem Platinblech kommen naturgemäss beide Seiten als elektrolytisch wirksame Flächen zur Wirkung, während die Füllung der durch das Blech mit einander verbundenen Röhren für die zweckmässige Zuleitung viel grösserer Strommengen sorgt, als das Platinblech allein, ohne Schaden zu leiden, zuzuleiten im Stande wäre. Die Platinröhre muss vor oder nach dem Einführen der Füllung unten sorgfältig mit Platin verschlossen werden, damit die elektrolytische Flüssigkeit nicht in das Innere der Röhre gelangen kann.

Um an Platin zu sparen, wird nach Schering (J. 1895) Platinpulver mit 5 Proc. basischem Wismuthnitrat gemischt auf eine Steingutplatte eingebrannt.

Kellner (J. 1896) empfiehlt Elektroden aus Platindrähten. Seine doppelpoligen Elektroden bestehen aus Drähten, Streifen oder Bändern aus Platin, welche eine undurchlässige Wand oder Platte aus nichtleitendem Stoffe so durchdringen, dass ihre Spitzen oder Kanten frei vorstehen. Als Elektroden können kurze Platindrahtstücke *a* (Fig. 450) angewendet werden, welche eine als Träger dienende Scheidewand *b* aus nichtleitendem Material durchdringen, so dass ihre Enden beiderseits der Scheidewand frei vorstehen. Die Wand *b* kann in Form einer Platte hergestellt sein und bildet mit den durchgesteckten Platindrähten eine Spitzenelektrode. Dadurch tritt die Spitzen- oder Kantenwirkung der so gebildeten Elektrode auf beiden Seiten der Scheidewand bez. der Scheidewände auf. Derartige Elektroden gestatten in Folge der auftretenden Spitzen- oder Kantenwirkung das Arbeiten mit einer bisher ganz unerreichbaren Stromdichte, es lässt sich mit sehr geringen Platinmengen ein sehr grosser Erfolg erzielen und die elektrolytischen Apparate werden bedeutend kleiner (J. 1898).

Fig. 450.

Seine Spitzen- oder Kantenelektroden bestehen aus einem in Form einer Platte *b* (Fig. 451 S. 532) erzeugten Dielektricum, z. B. Glas, Porzellan, Ebonit, Celluloid u. dgl., welches in ein aus Platindrähten bestehendes Netz *a* gesteckt ist, dessen Maschenweite je nach dem Elektrodenabstand 3 bis 8 mm beträgt. — An Stelle eines Netzwerkes, Geflechtes oder Gewebes von Drähten kann auch ein einziger langer Platindraht *b* (Fig. 452) angewendet werden, welcher um das Dielektricum mehrfach herumgewunden ist, so dass die einzelnen Windungen je nach der Entfernung von der zunächststehenden zu bestrahlenden Elektrode einen gegenseitigen Abstand von 3 bis 5 mm haben. — Derartige Elektroden wirken wie eine volle Platinplatte, so dass durch ihre Anwendung eine grosse Menge dieses theueren Metalls erspart wird; sie ermöglichen auch dadurch, dass die Oberflächen der Drähte mit einer grossen Stromdichte arbeiten, die Ausführung von Processen, die mit keiner der bekannten Elektroden durchgeführt werden könnten. Zu der praktischen Verwendung derartiger Elektroden in einem elektrolytischen Apparate wird beispielsweise bei der in Fig. 452 gezeigten Elektrode

die Platte *b*, um welche der Draht *a* in Windungen von entsprechendem Abstand herumgelegt ist, in die Nuthen von Leisten oder Seitentheilen *d* aus Glas, Porzellan, Guttapercha, Kautschuk, Celluloid u. dgl. eingeschoben, welche einerseits den Abstand zwischen zwei Elektroden bestimmen und constant erhalten, andererseits den zwischen zwei Elektroden befindlichen Theil des Elektrolyten von jenen zwischen zwei anderen solchen Elektroden getrennt halten und dadurch Stromverluste durch Nebenschlüsse hintanhalten. — Die Fig. 453 u. 454 veranschaulichen einen elektrolytischen Apparat mit solchen doppelpoligen Elektroden. Die Seitentheile *d* der parallel neben einander

Fig. 451.

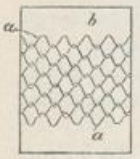


Fig. 452.

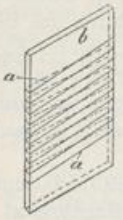


Fig. 453.

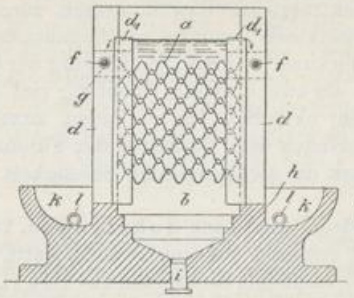
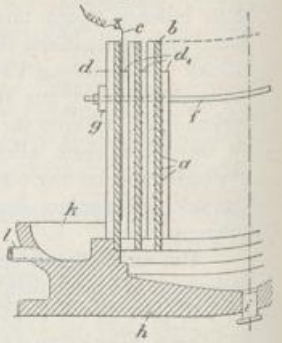


Fig. 454.



gestellten Elektroden werden durch Zugstangen *f* aus Ebonit, welche durch correspondirende Bohrungen dieser Seitentheile und durch über die Endplatten gelegte Querstücke *g* hindurchgehen, zusammengehalten und fest zusammengeschraubt. Der derart hergestellte Elektrodenblock wird in eine Wanne *h* eingestellt, welche im Boden mit einem Einlaufrohr *i* für den Elektrolyten und seitlich mit Rinnen *k* und Ablaufrohren *l* versehen ist. Die Endplatten sind durch die Klemmen *c* mit den Poldrähten einer Stromquelle verbunden. Der eintretende Elektrolyt steigt zwischen den Elektrodenplatten in von einander getrennten Schichten auf, wird durch die Wirkung der freiliegenden Drahtlängen elektrolysirt und fliesst über die zu diesem Zweck bei d_1 an einer Seite der Platten kürzer gehaltenen und rinnenartig geformten Seitentheile *d* herab in die Rinnen *k* der Wanne, aus welcher er durch die Rohre *l* abläuft.

Zur Verminderung der Polarisation bei der Elektrolyse empfiehlt Hessel (J. 1896) Kathoden aus lothrecht stehenden dünnen Drähten bei gleichzeitiger Circulation des Elektrolyten in der Weise, dass die an den Kathoden sich ansetzenden Wasserstoffbläschen, welche schon an sich an den dünnen Drähten schwer haften bleiben, durch den kreisenden Elektrolyten sofort nach ihrer Bildung weggeführt werden.

Diaphragmen. Ein Diaphragma für die Elektrolyse wässeriger Lösungen sollte widerstandsfähig gegenüber den Elektrolyten sein, dabei undurchlässig für den Elektrolyten, durchlässig aber für den Strom, d. i. für die nothwendigerweise mit dem Strom transportirten Ionen.

Kellner (J. 1895) empfiehlt Diaphragmen aus Seife, Riekmann (J. 1892) Albumin, welches aber sehr wenig haltbar ist (J. 1893, 411).

Pergamentpapier wird bald zerstört. Enthält aber die Anodenflüssigkeit ausser dem Chlorkalium von vornherein schon einen gewissen Procentsatz, z. B. etwa 2 Proc. Chlorcalcium oder Chlormagnesium u. s. w., so zeigt sich schon nach Kurzem

ein fest anhaftender, gleichmässiger Belag auf dem Pergament, welcher aus Kalk bez. Magnesia und gleichzeitig Chloriden besteht. Ist der Belag stark genug geworden, etwa 8 mm, so beschränkt man die Zufuhr des frischen Kalkes zur Anodenlauge in angemessener Weise, z. B. um etwa 20 Proc., so dass sie fähig ist, noch weitere Mengen aufzulösen, und von da an behält der Belag ungefähr seine Stärke. Gleichzeitig sorgt die gleichmässige Beschaffenheit des Pergaments dafür, dass der Belag völlig gleichmässig über die ganze Fläche sich verbreitet, d. h. auf der Unterlage des leicht zerstörbaren Pergaments hat sich ein widerstandsfähiges neues Diaphragma gebildet. (J. 1892, 350.)

Kiliani (J. 1895, 344) empfiehlt für Pergamentpapier, Asbestpappe u. dgl. besondere Diaphragmenkasten.

Höpfner (J. 1892) will Gewebe, Filz u. dgl. mit Collodium überziehen.

Nach Steffahny (J. 1896) lässt sich eine gleichmässige Nitrirung und grosse Haltbarkeit dadurch erzielen, dass zuerst die einzelnen für das Gewebe bestimmten Bestandtheile, wie Fäden, Bänder, Schnüre aus Baumwolle oder anderen Pflanzenstoffen, für sich nitrirt und dann erst zu noch vergrösserter Haltbarkeit unter Mitbenutzung von passenden mineralischen Stoffen, wie Asbestschnur oder Glas, zu dem Gewebe vereinigt werden.

Nach Riekmann (J. 1893) löst man Leim oder Hausenblase in möglichst wenig Wasser, mischt mit etwa 15 bis 20 Proc. Kaliumbichromat (auf Leim bezogen), welches in wenig Wasser gelöst wird, verrührt dann Asbest damit, formt aus dem Gemisch Blätter oder Platten, trocknet diese und setzt sie schliesslich kräftiger Belichtung durch die Sonne aus. Oder man trägt den mit Bichromat behandelten Leim auf Asbestpapier auf und lässt gut einziehen. Anstatt die Gebilde zu belichten, kann man sie auch durch ein Bad aus unterschwefligsaurem Natron ziehen. — Später empfiehlt er Asbest mit Sand (J. 1895).

Heeren (J. 1896) empfiehlt ein Diaphragma aus Hartgummifilz. — Das Diaphragma von Wiernik (J. 1894) besteht aus mehreren Lagen Asbestgewebe. — Hargreaves & Bird wollen Drahtgaze mit einem Gemisch von Asbest, gelöschtem Kalk und Wasserglas überziehen. Man breitet breiförmigen Asbest auf der einen Seite der durchlässigen, zweckmässig aus Metalldrahtnetz bestehenden Elektrode aus und lässt alsdann erhärten (J. 1896).

Craney (J. 1894) will losen Asbest verwenden. Parker will Flussspath schmelzen, zu Flussspathwolle verarbeiten und daraus filzähnliche Massen herstellen (J. 1894).

Die gewöhnlichen Thonzellen halten wenig; wesentlich besser ist nach Häussermann (J. 1894) die Pukall'sche Masse (J. 1893, 1189).

Faure (J. 1893) will poröses Mauerwerk verwenden, die Est-Gesellschaft Platten aus Kalkstein (J. 1895).

Luxton (J. 1898) vermengt 3 Vol. Portlandcement mit 2 Th. Gyps, Kalk, Kohle, Asche u. s. w., und mit 2 Th. Seesand. Das Gemisch wird mit Wasser zu einer Paste angerührt und in Platten ausgewalzt. — Haltbar sollen ferner Cementplatten sein.

Höpfner (J. 1897) empfiehlt feingelochte Glimmerplatten.

Darling und Harrison (J. 1898) verwenden ein cylindrisches Gehäuse *A* (Fig. 455 S. 534) aus Eisenblech, welches, wie bei *a* angedeutet, gelocht und an einem vollen Boden *B* befestigt ist. In diesem Gehäuse befindet sich ein kleineres Gehäuse, das ähnlich gelocht ist, wie bei *a'* angedeutet, und an einem entsprechenden Boden *B'* befestigt ist. Man schmilzt Magnesia in einem elektrischen Ofen, wodurch sie eine glasige Beschaffenheit, ähnlich jener eines fast klaren Glases annimmt. Diese Magnesia

wird dann so weit zermahlen oder zerkleinert, dass sie noch durch eine 20maschige, aber nicht mehr durch eine 30maschige Gaze hindurchgeht. Der Zwischenraum zwischen den Cylindern A und A' wird dann gleichmässig mit diesem körnigen, glasigen Material ausgefüllt, wie bei C angedeutet, und zwar bis nahe zum oberen Rande derselben, und über diesem Material wird dann eine Schicht D von Cement oder anderem Kitt angebracht, um das körnige Material an seiner Stelle zu halten.

Fig. 455.

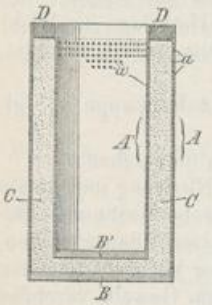
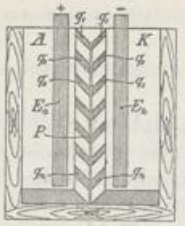


Fig. 456.



Nach Angabe der Farbwerke Höchst (J. 1894) leiden alle die bekannten osmotischen Diaphragmen, wie Thonplatten, Asbestplatten u. dgl. an dem Uebelstand, dass sie entweder den Zweck der Trennung höchst unvollkommen erfüllen, oder dass ihr Leitungswiderstand so gross wird, dass der Stromverbrauch zu hohe Kosten verursacht. Dieser Uebelstand lässt sich möglichst vermeiden, wenn man die osmotischen Diaphragmen auf einer oder auch auf beiden Seiten mit jalousieartigen Streifen q (Fig. 456), welche aus dichtem, nicht osmotischen Material bestehen, ausrüstet. Die Streifen der Jalousien sind schräg nach oben angeordnet, so dass der tiefste Punkt eines Jalousiestreifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächsten darunter liegenden Streifens. — Die Wirkung dieser Einrichtung beruht wesentlich darauf, dass die osmotische Platte durch die an ihr angebrachten Jalousien gegen die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsproducte geschützt wird, indem die sich bei der Elektrolyse bildenden Gasblasen durch die undurchlässigen Jalousien gezwungen werden, aufwärts zu steigen, und dass sonach ein verhältnissmässig dünnes, geringen Leitungswiderstand bietendes, osmotisches Diaphragma doch eine ausreichende Trennung der Zersetzungsproducte ermöglicht. — Fig. 456 zeigt einen Apparat mit beschriebener Einrichtung mit zwei doppelseitig angebrachten Jalousiestreifen. A ist die Anoden-, K die Kathodenkammer, P die Asbestplatte, $q_1\ q_2 \cdots q_n$ sind die schräg nach oben gerichteten Jalousiestreifen.

Ein Diaphragma, welches allen Anforderungen genügt, ist leider noch nicht bekannt.

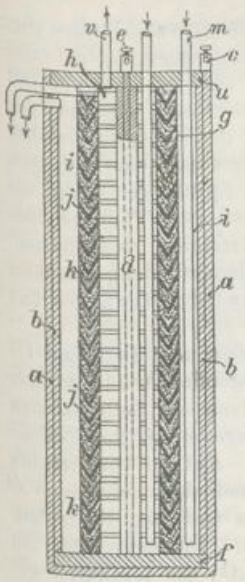
Elektrolyse mit Verwendung von Diaphragmen. Auf die älteren Vorschläge möge verwiesen werden [1]).

Nach Caustic Soda and Chlorine Syndicate (J. 1892) ist die Aussenwand a (Fig. 457) des Elektrolysirungsgefässes auch als Kathode und deren Endklemme c mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine verbunden. Metallkohlecylinder d bildet gleichzeitig die Anode, deren Endklemme e mit dem positiven Pol der betreffenden Elektricitätsquelle in Verbindung ist. Die Anode d ist von der Kathode a durch Schieferplatte f, welche auf den Boden des Gefässes gelegt ist, isolirt. In passender Entfernung ist zwischen der Anode d und der Kathode a eine poröse Zwischenwand g angeordnet, welche das Gefäss in einen Anoden- oder Chlorraum h und einen Kathoden- oder Natronraum i theilt. Das Diaphragma wird gebildet durch eine Anzahl von V-förmigen Porzellantrögen j, welche mit Asbestfaser k oder gepulvertem Speckstein gefüllt sind. Diese Tröge sind in einander und über einander geordnet, um

1) J. 1880, 306; 1882, 367; 1884, 1314; 1889, 429 u. 448; 1890, 497 u. 510; 1891, 382; 1893, 408.

so die Diffusion des in dem Anodenraum h entwickelten Chlorgases in den Kathodenraum i zu verhindern und die in den genannten Räumen freigesetzten Verbindungen möglichst vollkommen von einander getrennt zu halten. Beide Räume h und i werden zu Anfang mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt, welche man in dieselben von unten her durch in dem Boden angeordnete Rohre l und m aus den entsprechenden Behältern o und p einfliessen lässt. Die Flüssigkeit steigt schnell aufwärts und wird vermittels des durch dieselbe hindurchgeführten elektrischen Stromes zersetzt; hierbei wird in dem Anodenraum h Chlor entwickelt und in dem Kathodenraum i Aetznatron gebildet.

Fig. 457.



Das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (J. 1894) besteht darin, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zugeführt wird, und zwar so, dass dieselbe sich in einer Ebene, welche mindestens so gross ist als die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei Ströme vertheilt und an den äusseren Seiten der Elektroden abgeführt wird. Die Fig. 458 zeigt eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die Flüssigkeit

Fig. 458.

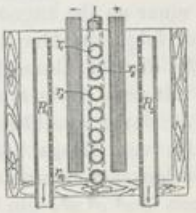
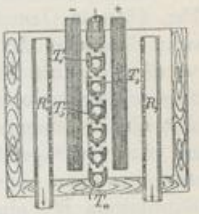


Fig. 459.



aus einem hochstehenden Behälter, also mit Druck, vermittels zwischen den Elektroden senkrecht über einander angeordneter Röhrchen $r_1\ r_2 \ldots r_n$, welche auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zersetzungszelle. Die Abführung der Flüssigkeit erfolgt vermittels zweier an den äusseren Seiten der Elektroden senkrecht angeordneter Rohre R_1 und R_2, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind. Die wegfliessenden Flüssigkeiten laufen in zwei Behälter, aus welchen dieselben in das hochstehende Reservoir geschafft werden und wobei dieselben in den unteren Behältern auf ihre ursprüngliche Concentration gebracht werden. Die Fig. 459 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die gesättigte Flüssigkeit vermittels ausgehöhlter Tröge $T_1\ T_2 \ldots T_n$, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind, zugeführt wird.

Peyrusson (J. 1896) will beide Elektroden schraubenförmig gestalten und über diese die Flüssigkeit leiten.

Craney (J. 1894 u. 1895) will Glocken verwenden, welche unten durch Sand u. dgl. poröse Massen abgeschlossen sind, um die Wiedervereinigung von Chlor und Natron zu verhüten. Andreoli (J. 1894) legt Gewicht auf geringe Flüssigkeitstiefen.

Bei allen diesen Verfahren erhält man an der Kathode eine Lösung, welche neben unzersetztem Alkalichlorid etwa 10 Proc. Alkalihydrat enthält. Diese Kathodenlauge wird abgedampft, wobei das unzersetzte Chlorid ausfällt und ausgesoggt wird, während man die Alkalilauge meist auf festes Product weiter verarbeitet. Die Entfernung des

Kochsalzes gelingt auf diesem Weg in befriedigender Weise bis auf einen 2 bis 3 Proc. betragenden Gehalt in dem fertigen Producte [1]). Die chemische Fabrik Griesheim liefert besonders auf diese Weise hergestelltes Aetzkali. Das an der Anode entwickelte Chlor dient meist zur Herstellung von Chlorkalk [2]). Marx (J. 1889) schlug vor zur Trennung des gebildeten Alkalis von Kochsalz beim Elektrolysiren Kohlensäure einzuleiten, um Bicarbonat zu fällen. Kellner (J. 1896) will die Kathodenflüssigkeit mit Feuergasen behandeln, damit Soda auskrystallisirt.

Nach Hargreaves und Bird (J. 1894) dient zur Gewinnung von Alkalien eine Zelle, die ein poröses Diaphragma enthält, auf dessen einer Seite nebengeordnet oder mit derselben verbunden, die Kathode aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metall sich befindet, während die Anode und die zu zersetzende Kochsalzlösung sich auf der anderen Seite des Diaphragmas befinden. Diejenige Abtheilung der Zelle, in welcher die Kathode untergebracht ist, enthält keine Flüssigkeit mit Ausnahme jener geringen Mengen, welche durch das Diaphragma dringen oder als Dampf, Sprühregen u. dgl. zu dem Zwecke eingeführt werden, um die an der Kathodenfläche haftenden Theilchen des Kathions (des Natrons oder der entstandenen Verbindung des letzteren) zu entfernen, wobei die hierdurch entstehende Lösung aus der betreffenden Zellenabtheilung entweder beständig oder nur von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Soll Soda oder Bicarbonat hergestellt werden, so wird feuchte Kohlensäure eingeleitet.

Nach ferneren Angaben derselben (J. 1895 u. 1896) schliesst eine Endwand C^3 (Fig. 460) in Gemeinschaft mit einer an ihr angeordneten freiliegenden Anode A^x eine Sammelkammer D^x ein; hierauf folgt ein Diaphragma A^1, dann ein Zellenrahmen $e\ e^1\ e^2\ e^3$ und ein Diaphragma B^1; die von diesen beiden Diaphragmen und dem Zellenrahmen eingeschlossene Zelle ist mit dem Elektrolyten F gefüllt. Auf das Diaphragma folgt eine freiliegende Kathode B, daran anschliessend ein Kathodenkammerrahmen C und eine freiliegende Kathode B; von diesen beiden Kathoden und dem Kathodenkammerrahmen wird eine Kathodensammelkammer D gebildet. Nunmehr folgt ein Diaphragma B^1, ein Zellenrahmen $e\ e^1\ e^2\ e^3$, ein Diaphragma A^1; die hierdurch gebildete Zelle enthält ebenso wie die erste Zelle den Elektrolyten. Hieran schliesst sich eine freiliegende Anode A^x, ein Anodenkammerrahmen C^2 und eine freiliegende Anode A^x; von diesen beiden Anoden und dem Anodenkammerrahmen wird eine Anodensammelkammer D^x umgrenzt. Nun kommt wieder ein Diaphragma A^1, ein Zellenrahmen $e\ e^1\ e^2\ e^3$ u. s. w. Der Apparat endigt mit einer freiliegenden Anode A^x und einer zweiten Endwand C^4, welche beide eine Sammelkammer einschliessen. Es ist zu bemerken, dass, sobald in dem mittleren Apparatentheil zwei freiliegende Anoden A^x mit zwei freiliegenden Kathoden B abwechseln, es unerheblich ist, ob die Elektroden an den Enden des Apparates Anoden A^x oder Kathoden B sind. — Die Kathodensammelkammern D sind durch Auslässe d mit der Hauptableitung D^1 verbunden. Die in den Anodensammelkammern entwickelten flüchtigen Producte können durch eine Gasableitung K weggeführt werden. Die Zellen E sind mit Zuleitung E^1 für den Elektrolyten versehen. Flüssigkeit, welche von Condensation oder Filtration herrührt, wird aus der Anodensammelkammer durch die betreffenden Auslässe d^1 der entsprechenden Hauptableitung D^2 zugeführt. Die freiliegenden Elektroden können statt aus Drahtgewebe auch aus durchbrochener Kohle gefertigt sein. Letztere ist vortheilhaft auf der an dem Diaphragma anliegenden Seite sägeförmig (a, Fig. 461) gestaltet. Um solche Kohlenplatten gegen die betreffenden Diaphragmen gut anliegend zu halten

1) Nach Solvay (J. 1895) wird zur Abscheidung des Chlornatriums concentrirte Natronlauge zugesetzt.

2) Die von Häussermann (J. 1895) aufgestellte Kostenberechnung dürfte heute nicht mehr zutreffen.

und hierbei nicht zu beschädigen, sind die entsprechenden Gehäusetheile mit passenden Nuthen oder Aussparungen versehen, in welche die Kohlenplatten, möglichst dicht an dem Diaphragma anliegend, eingelegt sind, so dass nur die Diaphragmen von den Rahmen festgeklemmt werden und dem vollen Druck der zum Zusammenhalten der Gehäuse-

Fig. 460.

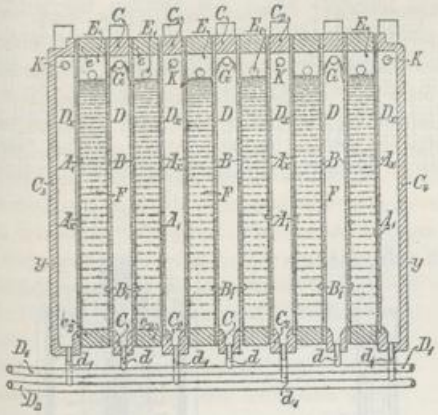
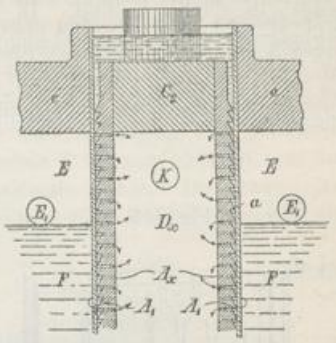


Fig. 461.



theile bestimmten Bolzen ausgesetzt sind. Zwischen der gezahnten durchbrochenen Elektrode und dem Diaphragma lässt man Wasser fliessen, welches ununterbrochen oder zeitweise in den zwischen beiden befindlichen oberen Zwischenraum eingeführt wird. Der elektrische Strom bleibt dadurch unbehindert bez. sein Durchgang wird erleichtert und das an dieser Anodenfläche erzeugte Product wird abgewaschen. Das Wasser kann, wie Fig. 461 in vergrössertem Maassstabe veranschaulicht, mit Hilfe eines kleinen, durch die Zellenrahmen *e* gebildeten Troges, der die Kohlenelektroden oben umgibt, zwischen der Kohlenelektrode A^x und dem Diaphragma A^1 zugeführt werden. In einigen Fällen wird dieser Trog entbehrlich, sobald nämlich der Dampf die an der Elektrode erforderliche Wassermenge liefert. Bei Anwendung von Wasser sickert dieses ganz allmählich und langsam abwärts.

Hargreaves (J. 1896) berichtet über die Ergebnisse eines 59tägigen Betriebes von 15 hintereinander geschalteten Zellen. Die Diaphragmenfläche der einzelnen Zelle betrug 0,5 qm. Auf 0,1 qm Diaphragmenfläche kam eine Stromstärke von 20 Amp. An elektromotorischer Kraft wurden zwischen 3 und 3,5 Volt verbraucht. Zwei mit Flantschen versehene Platten pressten die Diaphragmen als Seitenwände gegen den Zellenrahmen, so dass ein einigermaassen wasserdichter Raum entstand, welcher zur Aufnahme von Anoden diente. Ausserhalb dieses Raumes war das Diaphragma durch ein starkes Kupferdrahtgewebe gestützt, welches auch als Kathode diente. Zwischen beiden Diaphragmen befand sich concentrirte Salzsoole; in die Kathodenräume wurden Dampf und Kohlensäure eingeleitet, um das an den Kupferdrahtkathoden entstehende Aetznatron abzuspülen und in Carbonat zu verwandeln. Die Alkalilösung floss ständig aus den Kathodenräumen ab. Den Kohlensäurebedarf lieferten die Abgase einer Gaskraftmaschine. Die aus einer Oeffnung im Anodenraume mit dem Chlor austretende geschwächte Salzsäure wurde in einer besonderen Kammer von Chlor befreit und floss dann wieder dem Soolebrunnen zu, um hier gesättigt zu werden. Das Chlor wurde auf Chlorkalk verarbeitet. — Das Durchschnittsresultat der 59tägigen Arbeitszeit war folgendes:

Durchschnitts-Stromdichte auf 1 Quadratfuss (0,1 qm)	18,7 A.
Durchschnitts-E. M. K. für 1 Zelle	3,4 V.
Durchschnitts-Stromwirkungsgrad	80,3 Proc.
Auf 100 Vol. als Soda erhaltenes Natrium blieben Kochsalz unzersetzt .	7,7 Vol.

Bei einiger Sorgfalt soll sich die Menge des in der entstandenen Soda enthaltenen Kochsalzes auf 3 und weniger Molecüle auf 100 Mol. Alkali reduciren lassen. Das wirksame Chlor

im Chlorkalk betrug durchschnittlich 37,5 Proc., stieg aber in einigen Fällen auf 39 Proc. Das aus den Elektrolysirgefässen erhaltene Chlor enthielt 97,5 bis 98,5 Proc. Cl. — 2000 elektrische Pferdestärken sollen täglich 17 050 t Kochsalz zersetzen und daraus 26 025 t 37proc. Chlorkalk und 15 075 t 58grädige Soda liefern.

Nach ferneren Mittheilungen (J. 1898) soll das Verfahren von der General Electrolytic Parent Comp. zu Farnworth (England) in grösserem Maassstab ausgeführt werden, nachdem sich eine kleine Versuchsanlage gut bewährt hat. Als Anoden werden gewöhnlich Kohlenelektroden, als Kathoden kupferne Drahtgewebe *C* (Fig. 464) von grosser Oberfläche benutzt. In inniger Berührung mit den letzteren befinden sich Diaphragmen; dieselben sind ungefähr 6 mm dick, aus Asbestfaser gefertigt, die mit einer Silicatmischung zu festen Platten geformt wird, welche wohl die Osmose gestatten, aber ein Durchfiltriren der Flüssigkeit verhindern. Die Fig. 462 u. 463 zeigen einen Längsschnitt und einen Querschnitt der Zelle. Elektrolysirt wird Salzlösung, welche

Fig. 462.

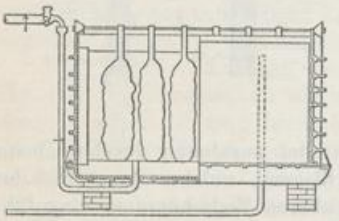


Fig. 463.

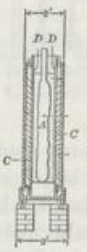
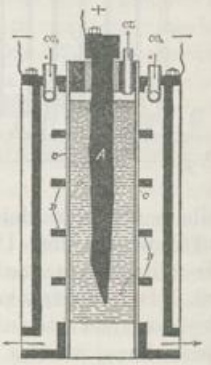


Fig. 464.



in die Anodenkammer gepumpt wird und dieselbe oben wieder verlässt. Das Natrium trifft in der Kathodenkammer einen Dampfstrom und rieselt als Aetznatronlösung, bei gleichzeitiger Verwendung von Kohlensäure (Fig. 464) oben als Sodalösung herunter. Das Chlor (CL) wird zu den Kalkkammern geleitet. Aus der Sodalösung wird direct krystallisirte Soda gewonnen. Die bisherige Zelle, welche 10 qm Diaphragmen- und Kathodenoberfläche hatte, zersetzte im Mittel 106 k Salz in 24 Stunden und ergab daraus 177 k Bleichkalk mit 37 Proc. wirksamem Chlor und 280 k krystallisirte oder 95 k calcinirte Soda. Der benutzte Strom hatte 3,9 Volt Spannung und 2300 Amp. Stromstärke. Die Spannung an der Dynamomaschine war 4,7 Volt. Es wurden also 14,5 elektrische Pf. gebraucht, welche nach den gewöhnlichen Preisen 7 Mk. täglich kosten würden. Die Stromausbeute soll 97 Proc. der theoretischen betragen. Die Kosten für 2 Diaphragmen von 3 m Länge, 1,5 m Höhe sollen 10,5 Mk. betragen. Es wird auf monatliche Erneuerung gerechnet, doch waren mitunter Diaphragmen zwei Monate brauchbar. Die Gesellschaft beabsichtigt, jährlich in 250 Zellen 12 800 t Bleichkalk, 3700 t calcinirte, 8000 t krystallisirte Soda und 700 t Aetznatron zu erzeugen. — Die Soda soll 97,7 Proc. Natriumcarbonat, 1,02 Chlornatrium, 0,76 Natriumsulfat, 0,52 Natriumsulfit enthalten. (Die Schwefelverbindungen kommen von dem zur Carbonisirung benutzten Gas aus der Gaskraftmaschine.) Die 250 Zellen würden einen Raum von 3500 qm einnehmen.

Nach Hulin (J. 1895 u. 1898) dient die Kathode als poröse Gefässwand, das an ihr abgeschiedene Aetznatron diffundirt nach aussen und wird durch Wasser immer

wieder entfernt, so dass es sich im Bade nicht anreichern kann. Es sollen hierbei die Verunreinigungen des Alkalis durch Chloride, der Verlust an wirksamem Chlor und Aetznatron durch secundäre Reactionen und der Verlust an Energie durch Wasserzersetzung vermieden werden. Hulin arbeitet bei Versuchen in grösserem Maassstabe mit Spannungen von 4,3 Volt und Strömen von 4 Amp./qdm Stromdichte. Die Anoden bestehen aus Kohle. Das Material der „Kathodenfilter" und die Art ihrer Darstellung wird nicht näher beschrieben. Die Stromausbeute an Aetznatron und Chlor beträgt angeblich 82 bis 85 Proc. der theoretischen. Man erhält Laugen mit etwa 13 Proc. Aetznatron. Das Kochsalz wird beim Eindampfen zum grössten Theil abgeschieden.

Nach Le Sueur (J. 1898) erhält man Natriumhydrat und Chlor durch Elektrolyse von Chlornatrium, wobei als Kraftquelle billige Wasserkräfte (Rumford-Fälle) benutzt werden. Die erste in der Praxis gebrauchte Zelle (Fig. 465) bestand aus einer Glocke aus Steingut, später Schiefer, welche durch ein Diaphragma aus Asbest geschlossen war. Die Kathode wurde von einem eisernen Drahtnetz gebildet, auf dem das Diaphragma ruhte. Die Anode bildete in Blei gefasste Kohle. Das Ganze stand in einem eisernen, Salzsoole enthaltenden Bottich. Eine solche Zelle gebrauchte eine elektromotorische Kraft von 4 Volt. — Die Hauptschwierigkeiten des Verfahrens bestanden darin, das Natriumhydrat im Kathodenraum zurückzuhalten, da die besten Diaphragmen die Diffusion nicht völlig verhindern. Lässt man die Flüssigkeit im Anodenraum höher stehen als im Kathodenraum, so wird dadurch die Diffusion des Natriumhydrates vermindert. Hält man ferner durch Zusatz von Salzsäure die Flüssigkeit an der Anode stets sauer, so wird die Bildung von Hypochlorit vermieden. Das Chlor aus der Salzsäure wird mit dem Chlor des Salzes wiedergewonnen. Die jetzt gebräuchliche Zelle (Fig. 466) befindet sich in einem 1,5 m breiten, 2,8 m langen und 0,45 m tiefen Bottich.

Fig. 465.

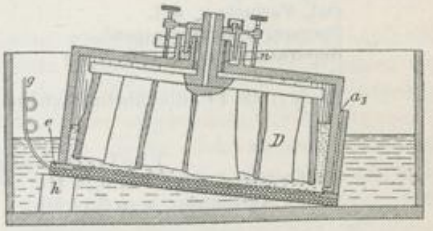
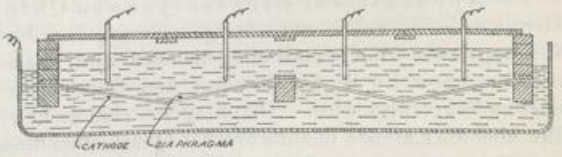


Fig. 466.



Die Zelle ist aus Schieferplatten gebaut, welche durch einen Balkenrahmen gehalten werden. Ein Verputz aus Cement dichtet die Fugen und schützt das Holz. Ein Querbalken theilt die Zelle in zwei Theile. Er bildet eine Brücke, an der die Eisennetz-Kathode und das Diaphragma hängen. Beide sind geknickt, um die Wasserstoffblasen leichter entweichen zu lassen. Die Kathode ist mit dem eisernen Bottich verbunden, der gleichzeitig zur Stromleitung dient. Durch Glasröhren, welche in der Decke der Zelle stecken, werden die Anodendrähte eingeführt, welche aus einer Iridium-Platin-Legirung bestehen. Jede Zelle hat etwa 60 Anodendrähte. Die Gesammtkosten für die Erneuerung des Platins, einschliesslich der Arbeit, betragen nicht die Hälfte der Kosten der Kohle allein, die früher angewandt wurde. — Die Electro-Chemical Company in Rumford-Falls lässt durch jede solche Zelle einen Strom von 1000 Amp. mit einer Spannung von 6,5 Volt hindurchgehen; jedoch ist diese hohe Spannung kein Erforderniss für den Process. Da die Eisenkathode völlig sich in Natronlauge befindet, wird sie so gut wie nicht angegriffen. Es brauchen

nur etwa alle 7 Wochen die Diaphragmen erneuert zu werden. — Die Zellen sind in Reihen von 22 Stück geordnet; je 3 Reihen werden mit 2 Dynamos getrieben. Der entwickelte Wasserstoff wird zum Theil benutzt zur Bearbeitung des Platins. Das Chlor wird in Bleikammern von Kalk aufgenommen. Die alkalischen Laugen werden im Vacuum eingedampft und das auskrystallisirte, unzersetzte Salz durch Centrifugiren entfernt. Das so erhaltene rohe Natriumhydrat enthält 74 Proc. Na_2O. Die tägliche Durchschnittsausbeute an Chlor beträgt 90 Proc., die wöchentliche 87 Proc., weil der Anodenraum nicht constant sauer gehalten werden kann.

Für ein Werk zur täglichen Erzeugung von 90 hk Bleichkalk und von 3150 k concentrirtem Aetznatron sollen die Kosten (die für Kraft und Dampf nicht einbegriffen) 252 000 Mk. betragen.

Tägliche Ausgaben:

Salz, 5850 k	68,2 Mk.
Kalk, 4530 k	105,0
Salzsäure, 900 k	84,0
Kohle (zum Eindampfen und zur Erzeugung von 250 Pf. des gesammten Kraftverbrauches) 7 t zu 12,60 Mk.	88,2
Arbeitslohn, 45 Mann zu durchschnittlich 6,72 Mk.	302,4
Geschäftsführung, Buchführung	31,5
Verpackung	63,0
Oel, Verluste u. dgl.	42,0
Steuern, Versicherungen	21,0
Reparaturen, Abschreibungen	105,0
Verschiedenes	21,0
Kraft (1000 Pf., die jährliche elektr. Pf. zu 50,40 Mk. gerechnet)	138,6
Tägliche Gesammtausgaben	1069,9 Mk.

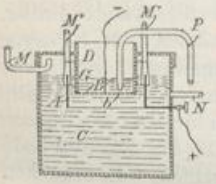
Tägliche Leistungsfähigkeit:

9000 k Bleichkalk, k zu 0,14 Mk.	1260,0 Mk.
3150 k Aetznatron, k zu 0,14 Mk.	441,0
	1701,0 Mk.
Davon ab für Transport u. dgl.	231,0
Tägliche Bruttoeinnahme	1470,0 Mk.

Die Apparate zur Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode haben meist das gemeinsam, dass durch das Quecksilber der Kathode das freiwerdende Alkalimetall aufgenommen wird, das so erhaltene Amalgam ausserhalb der Zersetzungszelle in Alkalihydrat und Quecksilber zerlegt wird, welches letztere wieder zurückgeführt wird. Diaphragmen sind nicht vorhanden. Atkins (J. 1892) wollte über die Kathode ununterbrochen Quecksilber fliessen lassen. Sinding-Larsen (J. 1895 u. 1896) das gebildete Quecksilberamalgam durch eine drehbare Trommel mit Wasser in Berührung bringen. Störmer (J. 1897), Koch (J. 1897), Arlt (1898), Brunel (J. 1898) und Rhodin (J. 1899) lassen das Quecksilber in verschiedener Weise kreisen.

Hermite (J. 1893) will eine Schicht Quecksilber auf der Salzlösung ruhen lassen (?). Vautin (J. 1894) empfiehlt eine Kathode aus Quecksilber, welches unter Ausnutzung seiner das Durchfliessen durch sehr kleine Oeffnungen verhindernden Cohäsion in dünner Schicht von einem Netz oder Sieb getragen wird, um eine unmittelbare Berührung zwischen der Quecksilberkathode und dem Elektrolyten zu erzielen. In Fig. 467 bezeichnet *A* die Anode, *B* die Quecksilberkathode, *C* den Elektrolyt (Chlornatriumlösung). Die Quecksilberkathode wird von dem den Boden der Kammer *D* bildenden Netz *b* getragen. Der Elektrolyt ist von der Kammer *D* vollständig abgeschlossen. Oberhalb der Quecksilberkathode *B*

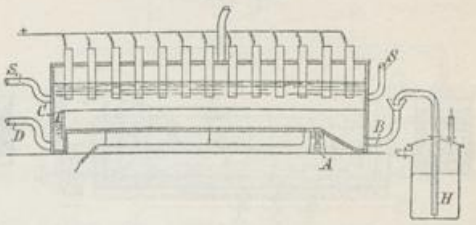
Fig. 467.



wird die Kammer D in der Regel mit Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit G gefüllt. Das an der Quecksilberkathode abgeschiedene Natrium sammelt sich auf ihr als Natriumamalgam oder wird, wenn die Quecksilberkathode mit Wasser bedeckt ist, in Aetznatron übergeführt. Man erhält dieses dann gesondert von dem Elektrolyten, so dass jeder Zwischenprocess zum Zwecke der Abtrennung vermieden werden soll (?).

Nach Solvay & Cp. (J. 1899) braucht man nur die obere Schicht des Quecksilbers zu erneuern, da sich das Amalgam wegen seiner geringeren Schwere an der Oberfläche hält. Man richtet dementsprechend den Apparat (Fig. 468) so ein, dass die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagrechte Lage einnimmt, und lässt das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Ueberlauf C und Rohr D abfliessen. Der Wiedereintritt des regenerirten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende vom Drucktopf H aus durch Rohr B. Die Salzlösung wird durch Rohre $S\,S_1$ zu- und abgeführt. Der zur Regenerirung des Quecksilbers dienende Apparat, in welchem das Amalgam als Anode wirkt, kann nach dem gleichen Princip wie der Elektrolysator mit oder ohne methodische Circulation der Flüssigkeiten eingerichtet werden.

Fig. 468.



Nach ferneren Angaben von Solvay setzt sich die im elektrolytischen Apparat befindliche Flüssigkeit zusammen aus zwei Schichten: im unteren, d. i. dem mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Theil, bildet sie eine mit Salz gesättigte bez. nahezu gesättigte, folglich auf dem Dichtigkeitsmaximum befindliche Schicht; auf dieser steht eine an Salz viel ärmere und daher entsprechend weniger dichte Schicht. In letzterer befinden sich die Anoden. Bei der Elektrolyse von Chloralkalien vermittels Quecksilberkathode lassen sich diese beiden verschieden dichten Schichten leicht aufrecht erhalten, weil das Verfahren keine Gasentwickelung am Quecksilber bedingt. Die untere dichte Schicht erbringt die wohlthätigen Wirkungen eines Diaphragmas ohne dessen Nachtheile. Da sie mit dem Quecksilber beständig in Berührung bleibt und nicht sich mit der die Anode umgebenden chlorgesättigten Flüssigkeit mischt, so verbleibt sie chlorfrei; die Rückbildung von Alkalichlorid an der Kathode bleibt in Folge dessen ausgeschlossen, und es kann die volle Nutzleistung des Stromes erreicht werden. Daraus folgt, dass die Grenzlinie der beiden Flüssigkeitsschichten zwischen Anode und Kathode sich befinden muss, z. B. im halben Abstande. In Folge der elektrolytischen Arbeit herrscht in beiden Schichten eine auf Verminderung ihres Salzgehaltes gerichtete Tendenz. Man muss sie also auf ihrem Sättigungsgrade künstlich erhalten. Das beste Mittel hierzu besteht darin, dass man die Flüssigkeit beider Schichten ununterbrochen, jedoch je für sich am einen Ende des Apparates abfliessen, sich wieder mit Salz anreichern und darnach am anderen Ende des Apparates wieder in diesen eintreten lässt. Die Speisung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, dass der geeignete Dichtigkeitsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt. — In der Fig. 469 (S. 542) bezeichnet E das Elektrolysirgefäss, A die Anoden, K die Quecksilberkathode, S die concentrirte, S_1 die schwächere und S_2 die chlorgesättigte schwache Salzlösung. In Fig. 469 sind zwischen den Stirnwänden des Gefässes E und der benachbarten Anode je zwei Schützen V und V_1 im Abstand hinter einander angeordnet. Die inneren Schützen V_1 tauchen bis unter die Ebene der Anoden ein und die äusseren V

bis unter die inneren. Die Räume zwischen den Schützen V und den Stirnwänden des Gefässes sind durch eine Rohrleitung R verbunden, in welche am einen Ende von E eine Pumpe P, am anderen Ende ein mit Salz beschickter Behälter B eingeschaltet sind. In ähnlicher Weise sind die Räume zwischen den Schützenpaaren in einem höheren Niveau in Verbindung, wie durch die Mündungen R_1 angezeigt. Die Schützen theilen somit den Flüssigkeitsinhalt des Gefässes E in drei Schichten S, S_1 und S_2, von denen S und S_1 sich in beständiger Circulation befinden und sich dabei ausserhalb des Gefässes wieder aufsalzen, und zwar unter solcher Regelung der Salzzufuhr, dass S eine

Fig. 469.

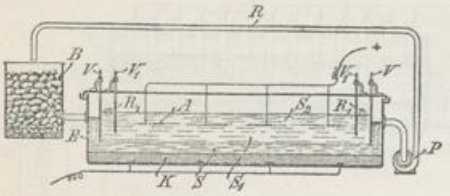
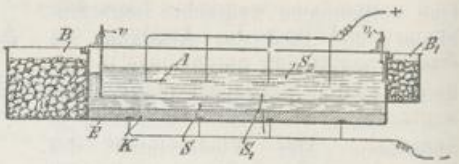


Fig. 470.



grössere Dichte erhält und behält als S_1. Die Schicht S_2 verbleibt in Ruhe. Man kann auch von der Circulation der Schicht S_1 absehen und deren Aufsalzung durch Diffusion aus der Schicht S stattfinden lassen. — Bei der Anordnung Fig. 470 ist von der Circulation überhaupt abgesehen. Am linken Ende steht das Gefäss E durch eine Anzahl Oeffnungen in Verbindung mit einem grösseren Salzbehälter B und am rechten Ende in höherem Niveau mit einem kleineren Salzbehälter B_1 durch eine Oeffnung, welche mittels Schiebers v_1 regulirbar ist. Vor den Oeffnungen des Behälters B taucht in einem Abstande eine Schütze v in das Gefäss E bis unterhalb der Ebene der Oeffnung des Behälters B_1 ein. In Folge dieser Einrichtung erhält sich auf dem Quecksilber selbstthätig eine Schicht S, welche im Verhältniss der stärkeren Salzaufnahme aus dem Behälter B concentrirter ist als die Schicht S_1.

Castner (J. 1894) will aus der Chlornatriumlösung Natriumamalgam auf elektrolytischem Wege unter Benutzung einer Quecksilberelektrode erzeugen und hierauf in eine 2. Abtheilung bewegen, wo die Zerlegung des Amalgams bez. die Bildung von Aetzalkali in geeigneter Weise erfolgt. Um die Circulation des Quecksilbers und Amalgams zu sichern, werden die elektrolytischen Zellen so angeordnet, dass sie in regelmässigen Zwischenräumen in Schwingung gesetzt oder geneigt werden können, so dass das Quecksilber bez. das Amalgam an dem Boden einer Abtheilung nach der in der Reihe nächsten Abtheilung fliesst, aus der es wieder zurücktritt, nachdem es in derselben einer geeigneten Einwirkung unterstand. Der Zweck kann dadurch erreicht werden, dass man das Bad gelenkig lagert oder unterstützt, und dass alsdann auf dieses Bad die erforderliche Kippbewegung übertragen wird. Fig. 471 und 472 zeigen einen elektrolytischen Apparat A mit 3 Abtheilungen. Das hintere Ende desselben wird von einstellbaren Schneiden B getragen, durch welche der Höhenstand der Zelle eingerichtet werden kann. Diese Schneiden sitzen auf Metallplatten C auf, welche wiederum auf den üblichen Tragewänden oder einem Gestell D vorgesehen werden. Das vordere Ende des Apparates ruht auf Excentern F, die auf einer Welle E sitzen. Diese Excenter legen sich gegen die Metallplatte H oder unmittelbar gegen den Boden der Zelle. Da indessen die Zellen häufig aus Schiefer oder einem ähnlichen Material hergestellt werden, so wird sich eine metallische Anlagefläche häufig als zweckmässig ergeben. Die Welle E wird in geeigneter Weise gelagert und angetrieben. Nach der

Darstellung läuft sie in den Lagern N, und der Antrieb erfolgt durch eine Riemscheibe K und den Riemen L. Die Umdrehungsgeschwindigkeit dieser Welle und die Gestalt der Excenter ändern sich nothwendigerweise und hängen von der Neigung, welche der

Fig. 471.

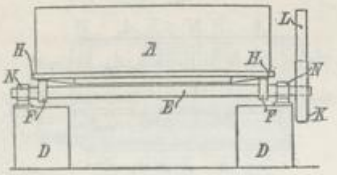
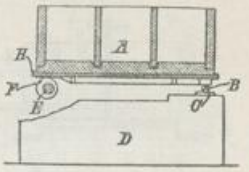


Fig. 472.



Zelle gegeben werden soll, sowie endlich von der Geschwindigkeit ab, mit welcher diese Kippbewegung zu wiederholen ist. — Bei Ausführung des Verfahrens dürfte bei einer Tiefe des Quecksilbers oder Amalgams von etwa 3 mm die Hebe- und Senkbewegung des vorderen Endes der Zelle nur um etwa 3 mm über bez. unter die horizontale Ebene nothwendig sein.

Castner verwendet später (J. 1896) Zellen, die hintereinander geschaltet und miteinander ausschliesslich durch flüssiges Metall elektrisch verbunden sind; dieses Metall wird in ständiger Bewegung erhalten, um das in der ersten Zelle (aus welcher das Chlor als Gas entweicht) niedergeschlagene Alkalimetall in die zweite Zelle überzuführen, in welcher das durch das Quecksilber und Alkalimetall gebildete Amalgam als Anode wirkt und in Gegenwart von Wasser das Alkalimetall unter Bildung von Alkalihydrat abgibt. — Wenn es sich z. B. um die Herstellung von reinem Aetznatron aus Chlornatrium handelt, so muss ebensoviel Natrium in einer gewissen Zeit in der ersten Zelle gefällt werden, als in der zweiten Zelle in derselben Zeit frei wird, da, wenn kein Natrium in dem Quecksilber vorhanden ist, während sich dieses in der zweiten Zelle befindet, eine Oxydation des Quecksilbers, d. h. schwer wiegende Verluste eintreten würden. Nun ist in der zweiten Zelle (Aetznatronzelle) die Wirksamkeit stets 100 Proc.; in der ersten Zelle (Chloridzelle) dagegen ist es in Folge der theilweisen Zersetzung des Wassers oder in Folge der Wiederverbindung eines Theiles des Natriums praktisch unmöglich, eine Wirksamkeit von 100 Proc. zu erzielen; deshalb ist es zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers wesentlich, dass mehr Strom durch die erste als durch die zweite Zelle tritt. Dies lässt sich erreichen: 1. Indem man den Strom eine Zeit lang nur durch die erste Zelle treten lässt, bis eine gewisse Menge Natrium abgeschieden worden ist, worauf der Strom so lange durch beide Zellen geleitet wird, bis fast das ganze Natrium, welches sowohl während dieser Zeit gebildet, wie vorher in dem Quecksilber niedergeschlagen worden, in der zweiten Zelle zur Abgabe gelangt ist; alsdann wird in derselben Weise fortgefahren. 2. Durch Verwendung von zwei Dynamos, deren gesammter Strom durch die erste Zelle geht, während nur ein Theil des Stromes durch die zweite Zelle geleitet wird. 3. Durch Anwendung eines Hauptstromkreises und Kurzschliessung eines Theiles desselben. Es ist zweckmässig, den Strom so zu regeln, dass stets etwa 0,2 Proc. Natrium in dem Amalgam erhalten bleiben. — Die elektromotorische Kraft, welche in der ersten Zelle zur Zersetzung des Chlornatriums in seine Elemente, Chlor und Natrium, erforderlich ist, ist theoretisch etwa 3 Volt, während die in der zweiten Zelle durch die Zersetzung des Natriumamalgams erzeugte elektromotorische Kraft theoretisch 0,7 Volt beträgt. Im praktischen Betrieb werden mit einem Strom von etwa 4 Volt und 450 Ampère gute Resultate erzielt, und der Unterschied in dem Strome, welcher durch die erste Zelle

geht, gegenüber dem die zweite Zelle durchfliessenden muss natürlich derart bemessen bez. geregelt werden, dass er der in der ersten Zelle erzielten Wirksamkeit entspricht. — Bei dem Apparat nach Fig. 473 und 474 ist die viereckige Zelle A durch eine undurchlässige Scheidewand B in zwei Kammern bez. Abtheilungen A_1 A_2 getheilt. Der

Fig. 473.

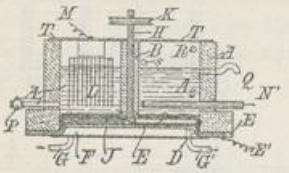
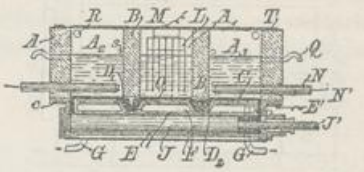


Fig. 474.



untere Theil der Zelle ist bei D rund ausgeführt und der Boden durch eine Metallplatte E geschlossen, unter welcher ein hohler Raum oder Wassermantel F vorgesehen ist, dem durch Rohre G G_1 Wasser oder ein anderes Kühlmittel zugeführt wird. Die elektrische Verbindung der Bodenplatte E ist mit E_1 bezeichnet. Durch die Scheidewand B geht eine Spindel H, welche unten mit radialen Schraubenblättern I und oben mit einer Antriebscheibe K ausgestattet ist. Die negativen Elektroden L sind zusammengespannt in der Kammer A_1 aufgehängt und an die Leitung M angeschlossen. Die positive Elektrode N tritt in die Kammer A_2 hinein und ist an die Leitung N_1 angeschlossen, die sich in zwei Arme N_2 N_3 theilt. Die Scheidewand B ist bei B_1 mit einem Metallschuh versehen, der indessen den Boden der Zelle nicht berührt. Mit O ist die Schicht Quecksilber oder anderes flüssiges Metall oder eine ebensolche Legirung bezeichnet. Die Abtheilung A_1 ist mit einem mit Abschlussorgan P ausgestatteten Auslass versehen, während der Auslass für die Flüssigkeit aus der Abtheilung A_2 mit Q, der für Gas mit R und der Einlass für die Flüssigkeit nach A_2 mit S bezeichnet ist. Beide Kammern oder Abtheilungen sind durch Glas- oder andere Platten T abgedeckt. — Nachdem die Zelle mit Quecksilber bis zum Stand O beschickt worden, bewirkt diese Quecksilberschicht zusammen mit der Scheidewand B und dem Metallschuh B_1, der durch das Quecksilber unmittelbar amalgamirt wird, eine vollständige Trennung der aufzunehmenden Lösungen. Die Abtheilung A_1 wird mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Hydroxyd und A_2 mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Alsdann wird das Rührwerk I langsam in Drehung versetzt und durch die Rohre G und G_1 Wasser durch den Mantel F treten gelassen. Um nun Natrium in dem Quecksilber zu belassen, ist der Stromkreis dadurch zu schliessen, dass N_1 und E_1 an die entsprechenden Dynamoklemmen etwa eine Stunde lang angeschlossen werden, worauf diese Verbindung zu unterbrechen und der Strom von N_1 nach M etwa 9 Stunden lang treten zu lassen ist. Nach der zweiten Methode, wonach zwei Dynamos X zur Verwendung kommen, wird, wie aus Fig. 475 ersichtlich, der erforderliche Zusatzstromkreis durch die Leitungen N_1 E_1 gebildet, während der Hauptstrom durch N_3 M geht. Wenn beispielsweise die Wirksamkeit der ersten Zelle 90 Proc. ist, dann ist $^1/_{10}$ des Stromes, welcher durch N geht, durch E_1 zurückzuführen. Nach der dritten Methode wird der beabsichtigte Erfolg durch Kurzschliessung eines Theiles des Stromkreises erzielt, wie aus Fig. 476 ersichtlich, wonach beim Sinken des Natriumantheiles in dem Amalgam erheblich unter 0,2 Proc. der Widerstand für den Durchtritt des Stromes durch die zweite (oder Aetznatron-) Zelle wächst und der überschüssige Strom durch die Leitung E_1 zurücktritt. — Nach Beschickung und Anlassen des Apparates bei Einrichtung der Stromkreise nach einer der genannten Methoden wird Chlor in der Abtheilung A_2 abgegeben und entweicht durch die Oeffnung R in einen geeigneten Sammler. Die Lösung, welche

durch zeitweises Zusetzen von Salz gesättigt erhalten wird, kann abgezogen und durch eine frische, von Hypochloriten oder Calciumsulfat freie Lösung ersetzt werden; wenn sich diese Stoffe in der Chloridlösung in erheblicher Menge vorfinden, so stören sie die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens. Beim Beginn des Verfahrens wird, da die

Fig. 475.

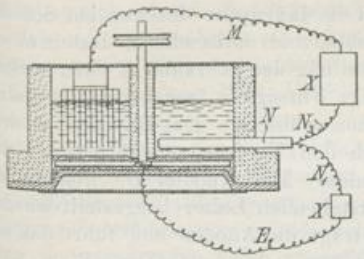
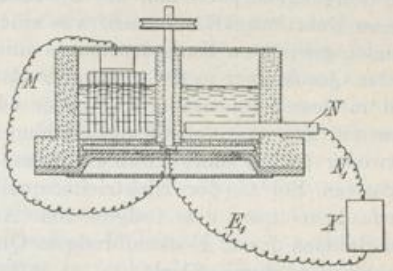


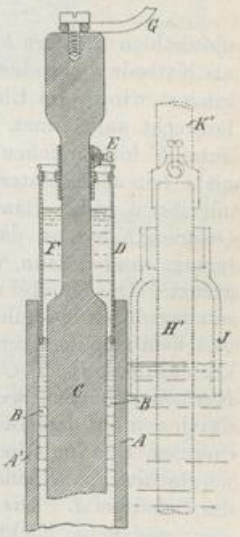
Fig. 476.



schwache Aetznatronlösung in A_2 ein schlechter elektrischer Leiter ist, der Widerstand ein hoher sein; sobald diese Lösung indessen concentrirt wird, fällt der Widerstand erheblich. Bei dem continuirlichen Betriebe wird, nachdem die Lösung in A_1 eine gewisse Concentration erreicht hat, letztere dadurch erhalten, dass in die Abtheilung im Verhältniss der Bildung des Aetznatrons langsam Wasser eintreten gelassen wird, während bei P eine Aetznatronlösung von gleichmässiger Concentration abgezogen wird. Auf diese Weise wird ohne Veränderung des Flüssigkeitsspiegels in der Abtheilung ein ständiger Strom abfliessender Aetznatronlösung aufrecht erhalten [1]).

Am erfolgreichsten sind die Vorschläge von Kellner. Zuerst (J. 1893) empfahl er eine Kathode aus einer lothrechten, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den Strom leitende Scheidewände vom Anodenraume, der die Lösung des Elektrolytes enthält, getrennt ist; über der Quecksilberschicht fliesst während der Elektrolyse Wasser, während etwa entwickelte Gase aus dem Anodenraume abgesaugt werden oder frei entweichen. Das Quecksilber soll eine vermittelnde Rolle zwischen dem durch die Scheidewand davon getrennten Elektrolyt und dem damit in Berührung befindlichen Wasser spielen, indem es beispielsweise bei der Elektrolyse des Chlornatriums das als Kathion abgespaltene Natrium in metallischem Zustande durch die Scheidewand aufnimmt und es fortwährend an das Wasser abgibt, welches unter Wasserstoffentwickelung und Erwärmung damit NaOH bildet. Als sehr brauchbar und haltbar soll sich im Grossbetriebe folgende Vorrichtung bewährt haben. Die Scheidewände A (Fig. 477), welche das Quecksilber vom Anodenraume trennen und gleichzeitig halten, können aus porösem Thon, aus mit gelatinöser Masse getränkten, auf einer gelochten Schieferplatte liegenden Asbestpappe, aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Kohle bestehen, welch' letztere vor dem Einsetzen in den Apparat in concentrirte Natronlauge oder kochendes Wasser getaucht wurden. Zwischen diesen Scheidewänden befindet

Fig. 477.



1) Castner hat sich später mit Kellner vereinigt.

sich das Quecksilber B. Um so wenig als möglich von diesem Metalle anwenden zu müssen und dennoch einen billig herzustellenden Kathodenraum zu schaffen, ist ein Verdrängungskörper C angeordnet. Dieser wird am besten aus Gusseisen angefertigt; er füllt den Raum zwischen den Scheidewänden beinahe vollkommen aus und gestattet dem Quecksilber, nur eine dünne Schicht zu bilden. Gleichzeitig dient dieser Verdrängungskörper dazu, das Reactionsgefäss D in einer bestimmten Höhe zu halten. Dieses Reactionsgefäss besteht aus einem sich an die Innenseite des aus den Scheidewänden gebildeten Kathodenraumes anlegenden, oben und unten offenen Rahmen, der in das Quecksilber so tief eintaucht, als ihn die Stellung der Schraube E dazu zwingt, und in dessen Innenraum F Wasser oder diejenige Flüssigkeit gegeben wird, welche man mit dem ausgeschiedenen Kathion zu verbinden wünscht. Das Quecksilber wird entweder mittels eines Drahtes direct oder durch den Verdrängungskörper mit dem negativen Pol G der Elektricitätsquelle verbunden. Die Anoden H^1 können aus einem beliebigen, dem freigesetzten Anion widerstehenden Leiter hergestellt werden. Ein Rahmen J von glockenförmigem Querschnitt trägt die Anoden und führt das entwickelte Gas durch K^1 ab.

Sein zweiter Apparat (J. 1895) besteht aus einem Behälter A (Fig. 478 u. 479) zur Aufnahme des zu zerlegenden Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog B, welcher im Boden Oeffnungen b besitzt, die von

Fig. 478.

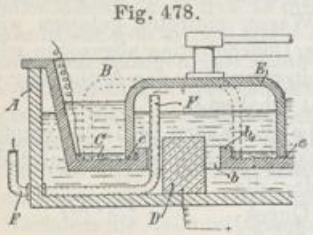
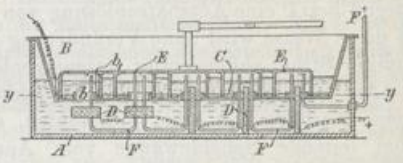


Fig. 479.



überhöhten Rändern b' umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode dienende Quecksilberschicht C am Ausfliessen durch die Oeffnungen b verhindert wird. Im Elektrolytraum des Behälters A sind die Anoden D wagrecht oder lothrecht angeordnet, welche im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen b in den Trog B hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke E aus nicht leitendem Material, z. B. Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit überdeckt, welche mit ihrem freien Rande in das Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Oeffnung b hat, so dass sie um ein gewisses Maass über diese Oeffnung hin- und herbewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand b' diese Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst demnach den mit dem Behälter A verbundenen Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsraum des Troges B, welcher oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode C mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird. Um bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges B gleitenden Rand das Quecksilber nicht zu verdrängen, sind im Glockenrand oder im Boden des Troges Schlitze oder Ausschnitte e vorgesehen. Aus dem Zersetzungsraume führt ein Gasableitungsrohr F nach ausserhalb des Behälters A. Die Anode D und die Quecksilberkathode C sind mit den Poldrähten einer geeigneten Elektricitätsquelle verbunden.

Sodann (J. 1896) empfiehlt derselbe wieder die bewegte Quecksilberkathode. Nach seinen Angaben bildet dieses Verfahren die „langgesuchte Lösung

des Problems der Elektrochemie, indem sie der Industrie ein Mittel schafft, mit vertical angeordneten, unendlich einfachen, dauerhaften und betriebssicheren Apparaten ohne Anwendung eines Diaphragmas (einer porösen Scheidewand) die vollständige Spaltung von Metallchloriden unter ganzer Ausnutzung des elektrochemischen Aequivalentes der Energie durchführen zu können". Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass das als Kathode benutzte Quecksilber in Form von schmalen Streifen zur Anwendung kommt, welche durch ein System von Rinnen gebildet und gezwungen werden, die Anoden in Schraubenlinien zu umkreisen, während sie immer wieder von dem hierbei aufgenommenen Kathion in einer vom Zersetzungsraum getrennten Zelle befreit werden. — Durch Anwendung dieses Verfahrens soll es möglich sein, Apparate von jeder beliebigen Leistungsfähigkeit herstellen zu können. Die Menge des erforderlichen Quecksilbers ist in Folge der hohen hierbei erreichbaren Stromdichte eine geringe, und die Förderung einfach, weil es genügt, für jeden noch so grossen Apparat nur diejenige Quecksilbermenge auf die Anfangswindung der Schraubenlinie zu heben, die für einen einzelnen Schraubengang erforderlich ist. — Die Fig. 480 und 481 veranschaulichen einen in cylindrischer Form ausgeführtem Apparat in senkrechtem Schnitt und in der Draufsicht bez. im wagrechten Schnitt. Die Fig. 482 bis 484 zeigen den mit schraubengangförmigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens versehenen Cylinder in perspectivischer Ansicht und einen Theil desselben in senkrechtem und wagrechtem

Fig. 480.

Fig. 481.

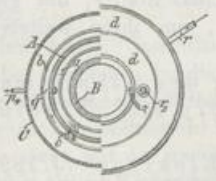
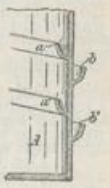


Fig. 482.

Fig. 483.



Schnitt. Bei diesen Apparaten ist A ein aus Porzellan oder Steingut hergestellter Cylinder, welcher mit zahlreichen schraubengangförmigen Rinnen $a\,a'\,a''\ldots$, $b\,b'\,b''\ldots$ (von welchen der Deutlichkeit wegen nur wenige gezeichnet sind) versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Cylinder A derart angeordnet, dass die den ersten, dritten, fünften Schraubengang u. s. w., also die ungeraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die den zweiten, vierten, sechsten u. s. w., mithin die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Cylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Cylinderwandung hergestellte schlitzförmige Oeffnung oder einen Spalt c verbunden sind. In den Cylinder A, dessen oberster Rinne a das Quecksilber durch ein Rohr q zugeführt wird, ist eine geeignete Anode (oder Anoden) B vortheilhaft in cylindrischer Form eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt wird, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit übertretend, leztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäss C eingestellt, welches Wasser enthält, und mit einem Deckel d geschlossen ist; r ist das Eintrittsrohr

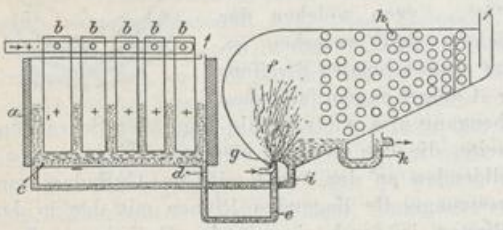
Fig. 484.

für die Reactionsflüssigkeit und r_1 und r_2 sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff- und Chlorgas. Die Anode B ist mit dem positiven Poldraht n_1 und das Quecksilber mit dem negativen Poldraht n_1' einer Stromquelle verbunden. — Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits merkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle zu verbinden. Zu diesem Zwecke wird das Gefäss C selbst aus Eisen angefertigt und mittels der Drähte n mit dem Quecksilber an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch Draht n_1' zum Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 480 links zu ersehen ist. Bei der Zersetzung von Salz wird Quecksilber in die oberste innere Rinne a eingelassen. Aus der in der Zersetzungszelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun, sobald der Strom geschlossen ist, Natrium in das Quecksilber abgeschieden, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Cylinders A liegenden Schraubengang b sofort an das im Bildungsraume befindliche Wasser unter Bildung von Aetznatron abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten Schraubengang a', amalgamirt sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle, um es in dem äusseren Schraubengang b' abzugeben u. s. w., und gelangt schliesslich in reinem Zustande durch Rohr q_1 aus dem Apparat zu einer Pumpe p oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohr q und dadurch der obersten inneren Rinne a zwecks neuerlicher Reaction zugeführt wird. Die concentrirte Aetznatronlauge wird aus dem Gefässe C durch ein Rohr p_1 abgelassen, während durch das Rohr r_1 der gebildete Wasserstoff und durch das Rohr r_2 das Chlor entweichen, um ihrer weiteren Bestimmung zugeführt zu werden.

Zur raschen Ueberführung des Alkaliamalgams in Alkalihydrat und Quecksilber haben Störmer (J. 1897 u. 1898), Sinding-Larsen (J. 1897) Waschapparate angegeben.

Die Chemische Fabrik „Elektron" (J. 1898) bringt das bei der Elektrolyse der Chloralkalien erhaltene Amalgam fein zerstäubt mit dem Zersetzungsmittel in Berührung. Es sei z. B. in Fig. 485 a das elektrolytische Gefäss, in welches die Anoden b eintauchen. Die Kathode wird von einer am Boden befindlichen Quecksilberschicht c gebildet. Diese Quecksilberschicht steht durch Rohre de mit einem Behälter f in Verbindung. In das obere Ende des Rohres e mündet eine Dampfdüse g, welche das aus a nach f steigende Amalgam in dem Behälter f zerstäubt, so dass die feinsten Amalgamtheilchen mit dem Dampf in innige Berührung kommen. Durch Kühlrohre h werden die Reactionsproducte condensirt, welche sich in dem Behälter f sammeln. Das unten befindliche Quecksilber gelangt durch das Rohr i in den Behälter a zurück, während die darüber stehende Alkaliverbindung als Hydroxyd nach dem Sammelgefäss k abläuft. — Diese Zerstäubung des Quecksilbers wird die Wiedergewinnung wohl erschweren.

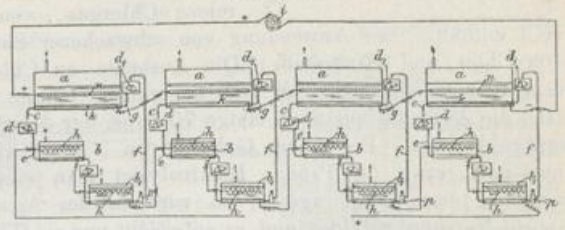
Fig. 485.



Kellner (J. 1894) schlug vor, die bei den secundären Vorgängen eines elektrolytischen Zerlegungsprocesses frei werdende Wärmearbeit zur Verminderung der für die primäre Elektrolyse erforderlichen Energie dadurch nutzbar machen, dass das bei der

Elektrolyse in der Zersetzungszelle als Kathode benutzte Quecksilber zugleich als Anode in einer besonderen Bildungszelle mit einer dritten Elektrode geschaltet wird, wodurch die in Elektricität umgesetzte Bildungswärme in die Zersetzungszelle zurückgeführt wird, so dass für die daselbst vor sich gehende Zerlegung nur ein um diese Elektricitätsmenge verminderter Hauptstrom nothwendig wird. Dementsprechend soll (J. 1896) das Quecksilber mit dem gebildeten Amalgam aus der Zersetzungszelle entfernt und in von letzterer getrennte Zellen gefördert werden, welche mit je einer besonderen Elektrode versehen sind und durch Serienschaltung unter sich auf ein vom Zersetzungsstrom unabhängiges Potential gebracht werden können. — Die Zersetzungszellen *a* (Fig. 486 u. 487), in welchen das Metallsalz durch den Strom gespalten wird, sind von den Bildungszellen *b* b_1..., d. h. jenen Räumen, in welchen das als Kathode verwendete Quecksilber das amalgamirte Metall (z. B. Natrium oder Kalium) abgeben soll, vollständig getrennt. Um eine elektrische Verbindung zwischen Zersetzungs- und Bildungszelle hintanzuhalten, darf das übergeführte Quecksilber nicht zusammenhängen, was beispielsweise dadurch erreicht werden kann, dass das aus der Zersetzungszelle *a* durch Rohr *c* ausfliessende Quecksilber, welches in dieser Zelle die Kathode *k* gebildet hat, in einen getheilten Kipptrog *d* fliesst, um durch abwechselnde Entleerung der einen oder anderen Trogabtheilung in das Zuflussrohr *e* der Bildungszelle *b* übergeführt zu werden. Diese Bildungszelle steht mit der zweiten Zelle b_1, gegebenenfalls diese mit einer dritten u. s. w. auf gleiche Art in Verbindung, während aus der letzten Bildungszelle das Quecksilber in die zugehörige Zersetzungszelle *a* zurückgeführt wird, wozu die Rohre *f* und *g* und eine eingeschaltete Pumpe *p*, sowie ein Kipptrog d_1 dienen. — Sämmtliche Zersetzungszellen *a* bez. deren Kathoden *k* und Anoden *n* können parallel oder hinter einander geschaltet sein; die Bildungszellen *b* b_1 der einzelnen Zersetzungszellen sind dagegen in der Weise hinter einander geschaltet, dass dem durch das Quecksilber mitgeführten Amalgam in jeder dieser Zellen eine besondere Elektrode *h* entgegengestellt ist, wobei das Amalgam der ersten Zelle *b* mit der Elektrode der zweiten Zelle b_1 und das Amalgam dieser Zelle mit der Elektrode *h* der nächsten Zelle verbunden ist u. s. w. — Von einer eigens zu diesem Zwecke mit niederer Spannung arbeitenden, von der Hauptdynamo *i* unabhängigen Stromquelle *l* wird nun durch alle hinter einander geschalteten Bildungszellen *b* b_1, *b* b_1... ein Strom gesendet, welcher die Wasserzersetzung beschleunigt und in Folge dessen das Quecksilber von dem Metall befreit. (Vgl. J. 1899, 330.)

Fig. 486.



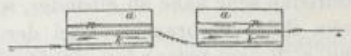


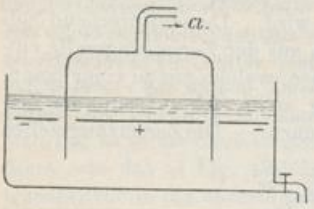
Fig. 487.

Kellner (J. 1895) schlägt ferner vor, das Natriumamalgam mit Natriumnitratlösung zu zerlegen zur gleichzeitigen Bildung von Natriumhydrat und Ammoniak.

Elektrolyse ohne Diaphragma und Quecksilber. Einige Verfahren wollen Chlor und Alkalilösung lediglich durch die verschiedenen spec. Gewichte getrennt halten. Dahin gehören die Vorschläge von Roubertie (J. 1893), Thofehrn (J. 1895) und Bein (J. 1896); ferner dasjenige des Vereins für chemische und metallurgische Production in Aussig a/E., welches derzeit eine Anlage für 400 Pf. im Bau

hat. Bei diesem Verfahren (Fig. 488) ist die Anode mit einer Glocke von nichtleitendem, chlorfestem Material umgeben, aus welcher das Chlor entweicht, während die Kathoden aussen angeordnet sind und sich die Alkalilauge in Folge ihres höheren spec. Gewichtes am Boden des Gefässes ansammeln soll. Wenn sie dies wirklich thut und sich keine bedeutenden Mengen von Hypochlorit bilden, dann wird das Verfahren jedenfalls sehr einfach sein.

Fig. 488.



Bei der Elektrolyse von Salzsäure ist eine Membrane nicht erforderlich. Nach v. Knorre (J. 1895) erhält man an der Anode nur dann ein reines Chlorgas, wenn die Säure mehr als 23 Proc. HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff. Die Ausbeute an Chlor sinkt bei abnehmender Concentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von etwa 7 Proc. HCl die Ausbeute nur noch einige 70 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 Proc. HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50 Proc. Elektrolysirt man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Theil des primär gebildeten Chlors; befinden sich die Elektroden sehr nahe an einander, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salze verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16proc. Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 Proc. und nach 20 Minuten nur noch 43 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei. Eine Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphragma erscheint also ebensowenig lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwächste Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwickelung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen.

Nach F. Oettel (J. 1895) erhält man je nach der Stromdichte (Kathoden) eine Ausbeute von 41 bis 66 Proc. Unter Benutzung zweier Platinbleche wurden mit 12proc. Salzsäure folgende Werthe erhalten:

Stromdichte für 1 qm	Stromausbeute	Spannung
240 Amp.	41 Proc.	1,4 Volt
600 „	55 „	1,6 „
1200 „	66 „	1,7 „

Durch Verminderung der Chlorlöslichkeit wirkt der Zusatz von NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ günstig, die besten Resultate aber erhält man, wenn man concentrirte Kochsalzlösung mit Schwefelsäure versetzt. Eine solche Lösung, als deren Bestandtheil man zunächst HCl, NaCl und $NaHSO_4$ anzunehmen hat, löst so wenig Chlor, dass sie bei der Elektrolyse nur ganz wenig gefärbt wird und sich an der Anode das Chlor ebenso lebhaft entwickelt, wie sonst der Sauerstoff. Eine Flüssigkeit, welche im Liter 160 g NaCl + 140 g H_2SO_4 enthielt (entsprechend 100 g HCl), hatte nach mehrstündiger Elektrolyse 0,64 g freies Chlor im Liter neben 30,5 g HCl. Selbst bei der niedrigen Stromdichte von 240 Amp. entsteht noch eine Stromausbeute von 70 Proc., steigert man jedoch die Stromdichte auf 600 bis 700 Amp., so erhält man eine Stromausbeute von 92 bis 98 Proc., welche erst nachlässt, wenn ziemlich alle freie Säure in der Lauge zersetzt ist.

Sinding-Larsen (J. 1898) behauptet, dass das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht zweckmässig zur Herstellung von Chlorkalk verwendet werden kann, da auf chemi-

schem Wege dargestelltes Chlor den Kalk in anderer Weise beeinflusst als das elektrolytische Chlor. Dies soll davon herrühren, dass das elektrolytische Chlor oder ein Theil davon eine so viel grössere Affinität besitzt, dass es im Stande ist, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus dessen Verbindungen auszutreiben, so dass man an Stelle des den Chlorkalk kennzeichnenden Hypochlorits Chlorid erhält. Diese Behauptung widerspricht der täglichen Erfahrung [1]).

Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Chloriden. Bleichflüssigkeiten werden elektrolytisch aus neutralen Lösungen der Alkalichloride erhalten, nur selten spielen dabei auch die Chloride des Calciums oder des Magnesiums eine Rolle. Auf die älteren Vorschläge von Hermite u. A. [2]) sei verwiesen. Der Apparat von Kellner (J. 1894) besteht aus einem Trog A (Fig. 489 bis 491), welcher durch einen Deckel B geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, vorstehenden und Nuthen besitzenden Leisten $a\,a^1 \ldots a^n, b\,b^1 \ldots b^n$

Fig. 489.

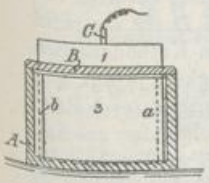


Fig. 490.

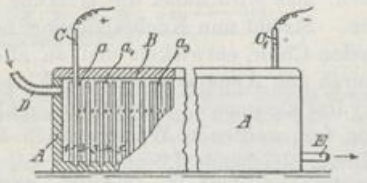
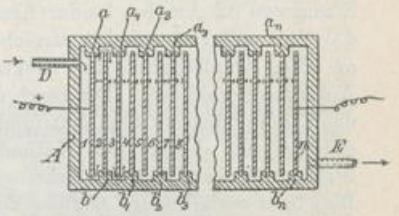


Fig. 491.



versehen ist. In diese Nuthen werden die aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3 ... n derart eingesetzt, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und die letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel B aus dem Troge A heraus und tragen die Stromcontacte C und C^1. Die zu zersetzende Flüssigkeit wird durch das Rohr D in den Trog A eingeleitet und fliesst, nachdem sie denselben durchströmt hat, durch das Rohr E ab. Die Kochsalzlösung wird aus dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe bei D in den Apparat eingeführt und muss ihren Weg zwischen den wechselständigen Elektroden in der Richtung der Pfeile nehmen. Die wechselständigen Elektroden theilen den ganzen Apparat in eine Anzahl von Zellen und wirken

1) Eigenartig sind Erkrankungen der Arbeiter in solchen Fabriken. Herxheimer in Frankfurt behandelte 1899 einen solchen. Gesicht, Hals, Brust, Bauch und Rücken, sowie die angrenzenden Theile der Extremitäten waren bedeckt mit zahllosen Knoten und Knötchen verschiedenster Grösse und Derbheit, die zum Theil excoriirt, zum Theil ulcerirt waren. Die grösseren Knoten waren walnussgross und mit Eiter gefüllt. Ausserdem litt der Patient an Husten, Auswurf, Schlaflosigkeit, Appetitmangel und Schwindel. Die Erkrankung erinnert an schwere Fälle von Jod- oder Bromakne und ist zweifellos als eine Chlorakne aufzufassen, da sie auf die Einwirkung freien Chlors zurückzuführen ist. Der Patient arbeitete in einem Raume, in welchem auf elektrochemischem Wege Kalihydrat und Chlorkalk dargestellt wurden und in welchen stets geringe Mengen freien Chlors drangen, da die völlige Abdichtung der Apparate auf grosse Schwierigkeiten stiess. Ausser ihm erkrankten auch seine drei Mitarbeiter unter den gleichen Symptomen. Dass diese auffallende Erkrankungsform nicht etwa auf zufällige ungünstige Localverhältnisse zurückzuführen sei, beweist die Mittheilung des Dr. Wolff in Griesheim, dass er eine ganze Reihe von Patienten aus demselben Fabrikraum mit analogen Hautveränderungen gesehen habe. — Da eine derartige Chlorwirkung bis jetzt trotz der ausgedehnten Anwendung des Gases in der Technik noch nicht beobachtet worden ist, so ist anzunehmen, dass die Erkrankung nicht auf das Chlor selbst, sondern auf dessen Gehalt an Chloroxyden zurückzuführen sein dürfte, welche bei der elektrolytischen Abscheidung des Chlors sich in nicht unbeträchtlicher Menge (bis zu 0,5 bis 0,8 Vol.-Proc.) bilden.

2) J. 1882, 380 u. 967; 1885, 967; 1886, 909; 1887, 1153; 1888, 1100; 1889, 1140; 1890, 1111; 1891, 1117.

beiderseitig, so dass stets eine Seite jeder Elektrodenplatte als Anode, die andere Seite als Kathode fungirt. Tritt der Strom bei C in die Elektrodenplatte 1 ein und bei C^1 aus der Platte n aus, so ist die Platte 1 Anode, die Platte 2 auf ihrer der Platte 1 zugekehrten Seite Kathode, auf der anderen Seite Anode u. s. f. Wie erwähnt, dienen die Leisten a und b dazu, in ihren Nuthen die Elektrodenplatten zu halten; ferner ragt das freie Ende jeder Elektrode in den gegenüberliegenden, von zwei benachbarten Leisten gebildeten Raum hinein und ist der Elektrolyt gezwungen, seinen Weg durch diese Spalten zwischen den Elektroden und den Leisten zu nehmen. Durch diese Anordnung wird jeder Stromverlust vermieden und verhält sich jede einzelne, von zwei Elektroden gebildete Zelle wie ein vollkommen abgeschlossenes Element. Angenommen, man hätte eine Dynamomaschine von 99 Volt und 32 Ampère zur Verfügung, so wird zur Zersetzung von Kochsalz der Apparat 23 Elektrodenplatten haben, die zusammen 22 Zellen bilden; in jeder Zelle wird eine Spannung von 4,5 Volt herrschen und ein Strom von 32 Ampère hindurchgehen, man wird daher die Wirkung eines Stromes von 4,5 Volt und 704 Ampère erreichen. Strömt nun Kochsalzlösung bei D ein, so wird an allen Anodenseiten der Elektroden Chlor entwickelt und an allen Kathodenseiten Aetznatron gebildet. Die rasch durch den Apparat strömende Flüssigkeit bringt nun das Chlor sofort mit dem Natriumhydrat zusammen, es wird unterchlorigsaures Natron gebildet und der an den Kathoden frei werdende Wasserstoff in Folge der raschen Strömung unschädlich gemacht. Diese bleichende Lösung wird aus E wieder dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe zugeführt, so dass ein steter Kreislauf der Flüssigkeit vom Bleichgefässe durch den Zersetzungsapparat ins Bleichgefäss stattfindet.

Knöfler (J. 1895) will eine Filterpressen ähnliche Vorrichtung verwenden. — Der Apparat von Weiss (J. 1896) besteht aus zwei von einander isolirten Platinelektroden $a a^1$ (Fig. 492 u. 493), welche aus in Netz- oder Siebform gebrachten Platindrähten gebildet sind. Diese Elektrodenplatten $a a^1$ werden in das dreitheilige kastenförmige Gefäss $b c d$ eingesetzt und durch den Mittelring c von einander isolirt gehalten, und zwar ist stets darauf zu achten, dass die negative Elektrode sich oberhalb der positiven Platte befindet. Das untere Gefäss b ist mit einem Rohrstutzen b^1 versehen, durch welchen die Flüssigkeit (Kochsalzlösung) in den Apparat eingepumpt wird, während der obere Gefässkasten d einen Ueberlauf d^1 besitzt, über welchen die Bleichflüssigkeit ausläuft. Um die Oberfläche der Elektrodenplatten möglichst gross zu machen, ist es vortheilhaft, die Netzmaschen möglichst fein zu machen, so dass die gesammte Flüssigkeit mit dem metallischen Platin in Berührung treten und daher auch vollständig zersetzt werden muss.

Fig. 492.

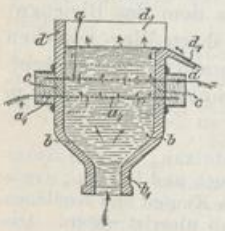
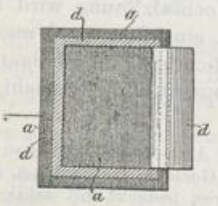


Fig. 493.



Nach Haas (J. 1899) werden die Elektroden E (Fig. 494 bis 496) doppelpolig ausgebildet; die direct Strom enthaltenden Elektroden E_1 können über das Bad hinausragen. Die Elektrodenplatten haben abwechselnd eine und zwei Reihen Durchflusslöcher $A A_1$ in lothrechter Richtung. Der Apparat soll sich bewähren. (Vgl. Bleicherei und Papier.)

Die Hypochloritbildung wurde besonders von Oettel (J. 1894), Wohlwill (J. 1898) und Förster (J. 1899) studirt. Darnach findet bereits bei einer Spannung der Anode gegen eine Wasserstoffelektrode von mindestens 1,2 Volt an eine Bildung von Hypochlorit statt. Die Reaction verläuft bei den kleinen Spannungen von 1,2 bis 1,3 Volt annähernd quantitativ, vermuthlich nach der Gleichung

$$\overline{Cl} + \overline{O}\,(+\,+) = \overline{ClO}.$$

Eine Hypochloritbildung in stärkerem Maasse tritt erst bei Spannungen oberhalb 2,1 Volt ein. Sie beruht auf einer secundären chemischen Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf das Alkali. Nach Oettel sollen hohe Stromdichten (etwa 1000 A. auf 1 qm) verwendet werden. Es ergibt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur (20°) für die höchste erreichbare Concentration

Fig. 494.

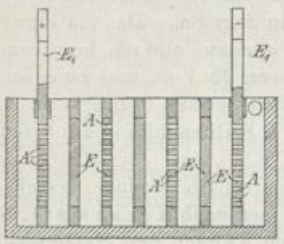
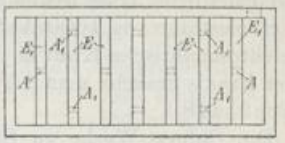


Fig. 495.

Fig. 496.



12,7 g bleichendes Chlor im Liter Lauge. Sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt fernere Stromzufuhr das Entstehen von Chlorat. Da somit nur schwache Hypochloritlösungen elektrolytisch hergestellt werden können, ist ein Transport der etwa in einer Fabrik so erzeugten Bleichflüssigkeit an eine entfernte Verwendungsstelle ausgeschlossen; die elektrolytisch zu gewinnenden Bleichlaugen müssen da, wo sie verbraucht werden sollen, auch hergestellt werden. Hierbei sind verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen in kurzer Zeit mit sehr dichten Strömen zu elektrolysiren. In solchem Falle vertheilt man die Flüssigkeit oft auf eine Anzahl hinter einander geschalteter Zellen, wobei zur Erzielung einer bestimmten Stromwirkung schwächere Ströme, dafür aber nach Maassgabe der vorhandenen Zellenzahl höhere Spannungen erforderlich werden. Dies hat noch insofern sein Gutes, als unter Umständen eine etwa vorhandene 110-Volt-Lichtmaschine Tags über für elektrolytische Zwecke benutzbar wird. Bei der Erzeugung von Bleichflüssigkeiten lässt sich die genannte Schaltweise und dementsprechend die zu wählende Zellenform sehr vereinfachen durch die Benutzung von sog. doppelpoligen Elektroden oder Mittelleitern. — Das so erhaltene System wirkt elektrolytisch ebenso wie eine der Zahl der durch die Mittelleiter abgetrennten Fächer gleiche Zahl hintereinander geschalteter Einzelzellen, bedarf also derselben Spannung wie diese, erlaubt aber andererseits, statt einer grösseren Anzahl kleinerer Gefässe eine oder wenige grössere Elektrolysirzellen aufzustellen, also an Material und Raum sehr zu sparen und ausserdem den grössten Theil der Contacte wegzulassen, was für die Reinlichkeit und den ungestörten Verlauf des Betriebes von grosser Bedeutung ist. Die Mittelleiter aus ganzen Platinblechen zu gestalten, erwies sich als ungeeignet, da diese, wenn hinreichend stark, zu theuer, wenn aber sehr dünn, in hohem Grade dem Zerreissen ausgesetzt sind. Es hat daher Kellner doppelpolige Elektroden aus Platin- oder dem nicht erheblich theueren Platiniridiumdraht hergestellt (S. 531). Die Anwendung von Spitzen- und Kantenelektroden (S. 532) erscheint für die elektrolytische Herstellung von Hypochloritlösungen sehr zweckmässig, da sie die zur Erreichung möglichst günstiger Stromausnutzung als so wichtig erkannten hohen Stromdichten gewährleistet. Auch ist die für die anodischen Vorgänge als werthvoll nachgewiesene leichte Möglichkeit des Austausches der unmittelbar an der Anode veränderten Lösung mit der Umgebung durch diese Anordnung gegeben. In dem gleichen Sinne wirkt auch das dauernde Strömen des Elektrolyten an den Elektroden vorbei. Natürlich bedingt die hohe Stromdichte sehr bald eine Temperatursteigerung im Elektrolyten, welche die Ausbeute verringern würde. Kellner lässt daher die Lösung ziemlich schnell das Gefäss durchfliessen, führt sie dann zunächst durch eine Kühlanlage, welche ihr wieder eine Temperatur von höchstens 20 bis 25° ertheilt, bringt sie darauf wieder zur Elektrolyse und setzt diesen Wechsel fort, bis die Lauge den gewünschten Gehalt an Hypochlorit erlangt hat. Es wird eine 10- bis 11proc. Steinsalzlösung benutzt, und in ihr ein Gehalt von etwa 1 g bleichendem Chlor = 0,225 g Hypochloritsauerstoff auf 100 cc erzeugt und zwar mit 50 bis 70 Proc. Stromausbeute. Nimmt man hiervon das Mittel und berücksichtigt, dass zwischen je zwei eine Zelle bildenden Elektroden eine Klemmenspannung von 5,75 Volt herrscht, so ergibt sich, dass 1000 KW-Stunden 138 k bleichendes Chlor, d. h. 13,8 cbm obiger Bleichlauge zu erzeugen gestatten, was mit der Angabe Engelhardt's über Betriebsergebnisse des Kellner'schen Apparats stimmt; darnach wurden auf 1000 KW-Stunden 143 k bleichendes Chlor erzeugt in der Concentration von 0,85 Proc. So sparsam auch bei dem Kellner'schen Verfahren das Platin

angewandt ist, so bedingt es doch einen sehr hohen Anschaffungspreis und eine hohe Amortisation. Die Benutzung anderer Metalle als Elektrodenmaterial ist aber im vorliegenden Falle ausgeschlossen, nicht nur für die Anoden, sondern auch für die Kathoden. Kohlen werden ziemlich rasch angegriffen.

Alkalichlorat durch Elektrolyse. Die elektrolytische Herstellung von Kaliumchlorat wurde zuerst von Gall und Montlaur in Villers-sur-Hermes (Oise) eingeführt, unter Verwendung von Apparaten mit Diaphragmen. Das Kaliumchlorat krystallisirt heraus, so wie es sich bildet und setzt sich in dem Bade ab, aus dem man es mit emaillirten Gusseisenlöffeln aussoggt. Der angewendete elektrische Strom hat eine Stromstärke von 1000 Ampère und eine Spannung von 25 Volt, und zwar so, dass die elektromotorische Kraft in jedem Bade ungefähr 5 Volt beträgt (Theorie = 4,36). In der Praxis braucht man 1 Pf. in 24 Stunden, um 1 k Kaliumchlorat zu erzeugen. (J. 1889, 448.)

Die Chlorat-Werke zu St. Michel, etwa 11 km unterhalb Modane, welche der Société d'Electrochimie zu Paris gehören, entnehmen nach Kershaw (J. 1899) der Are zwischen 3000 bis 4000 Pf. zur Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat nach dem Gall und Montlaur-Process. In der Secunde werden 8 cbm Wasser mit 70 m Druck zum Turbinenhause geführt, um dort 12 Turbinen von 200 Pf. und 4 von 400 Pf. zu treiben. Jede derselben ist direct mit einem Thury-Dynamo gekuppelt, der 300 Umdrehungen in der Minute macht. Die grösseren Maschinen liefern 1000 Amp. und 200 Volt, die kleineren 500 Amp. und 200 Volt. Die gesammte nutzbare elektrische Kraft beträgt darnach 2000 KW. Das Verfahren besteht darin, dass die Lösung eines Alkalichlorides zwischen widerstandsfähigen Elektroden bei mässig hoher Temperatur elektrolysirt und das entstehende weniger lösliche Chlorat durch Auskrystallisiren entfernt wird. Nach Gall und Montlaur wird der Process in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen von 50 cbm Inhalt, die durch Oelnäpfe vom Boden isolirt sind, ausgeführt. Die nur 1 mm dicken Anoden bestehen aus einer Platin-Iridiumlegirung mit 90 Proc. Platin. Die Kathoden werden von einer Eisen-Nickellegirung gebildet und sind mit Asbest überzogen, um den Wasserstoff zu entfernen. Bei dem Verfahren, wie es ursprünglich ausgeführt wurde, benutzte man Diaphragmen von besonderer Construction, doch ist dasselbe zu Gunsten der offenen Kufen verlassen. Es wird mit einer Stromdichte von 465 Amp. gearbeitet. Dadurch wird die Temperatur im Elektrolyten auf 45° gehalten, und man erspart die Zufuhr von Wärme, um die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat zu vollziehen. Von Zeit zu Zeit wird die elektrolysirte Lösung abgelassen, das Chlorat durch Krystallisation entfernt und der Elektrolyt wieder auf die ursprüngliche Stärke gebracht. Um ein marktfähiges Product zu erzielen, muss das Chlorat umkrystallisirt werden. Die Société d'Electrochimie producirt zu St. Michel und zu Vallorbes in der Schweiz, wo sie mit 3000 Pf. (Wasserkr.) arbeitet, 1800 t Chlorat jährlich [1]).

Bei Darstellung von Alkalichlorat durch Elektrolyse einer Alkalichloridlösung ohne Diaphragma empfiehlt C. Kellner (J. 1896) Zusatz von Calcium- oder Magnesiumhydrat. Zur Herstellung von Kaliumchlorat z. B. dient eine kalt gesättigte Lösung von Chlorkalium, welcher soviel Kaliumhydrat (ungefähr 3 Proc.) zugesetzt

1) Nach Hasenclever (J. 1899) hat die Fabrikation von chlorsaurem Kali sowohl in Schweden wie in der französischen Schweiz einen mächtigen Aufschwung genommen, indem billige Wasserkräfte zur Zersetzung von Chloralkalien ausgenutzt werden. Der Preis dieses Erzeugnisses, welcher früher 100 bis 120 Mark für 100 k betrug, ist auf etwa 55 Mark gesunken. Hierbei leiden indessen die neuen Fabriken mehr als die alten, welche eine ganze Reihe von Producten herstellen, und manche neue Werke sind dazu übergegangen, neben dem chlorsauren Kali Calciumcarbid zu fabriciren.

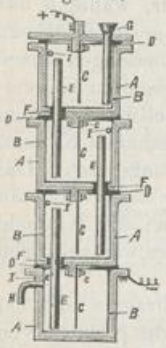
wird, dass ein grosser Theil von ihm ungelöst bleibt, wobei das zugesetzte Calciumhydrat während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch Bewegung in dem Elektrolyt suspendirt erhalten wird. Bei der Elektrolyse dieser Lösung wird nur Chlorkalium zersetzt, indem der verschwindend kleine Antheil in Lösung gegangenen Calciumhydrats nicht in Betracht kommt. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Chlor findet jedoch stets die zu seiner Bindung erforderliche Menge von Calciumhydrat vor, während das so verbrauchte Calciumhydrat sich durch neuerliche Auflösung einer geringen Menge der suspendirten Theilchen ersetzt. Die gebildeten Calcium-Chlorverbindungen setzen sich theilweise mit dem Chlorkalium in bekannter Weise in die entsprechenden Kalium-Chlorverbindungen bez. in Kaliumchlorat und in Chlorcalcium um, theilweise werden sie durch das an der Kathode gebildete Kaliumhydrat in die entsprechende Kalium-Chlorverbindung unter gleichzeitiger Rückbildung von Kaliumhydrat umgesetzt. Das zufolge der ersterwähnten Wechselzersetzung erstandene Chlorcalcium nimmt nun an der Stromzersetzung Theil und liefert dabei an der Anode Chlor, an der Kathode Calcium, das sich mit Wasser sofort zu Calciumhydrat verbindet, welches wieder in den Process eintritt.

Nach Schuckert & Cp. (J. 1895) wird in Bädern ohne Diaphragma und bei erhöhter Temperatur (zweckmässig von 40 bis 100° unter Anwendung von Strömen von 500 bis 1000 Amp. Stromdichte auf 1 qm) gearbeitet, doch wird als Elektrolyt eine mässig concentrirte Chloralkalilösung verwendet, welche durch Zusatz von 1 bis 5 Proc. doppelkohlensaurer Alkalien derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets wesentlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Durch letzteren Umstand wird nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Aetzalkalien vermieden, sondern es wird auch eine höhere Chlorausbeute erzielt. Denn wegen ihrer grossen Leitungsfähigkeit betheiligen sich freie Aetzalkalien bedeutend stärker an der Stromleitung als Chloride und kohlensaure oder doppelkohlensaure Alkalien. Die Alkalicarbonate werden allerdings auch durch den Strom zersetzt. Es bildet sich an der Kathode Aetzalkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlensäure. Diese Kohlensäure vereinigt sich mit dem von der Kathode kommenden Aetzalkali zu Carbonat, in geringerer Menge auch mit dem vorhandenen Carbonat zu Bicarbonat. Um bei einer gegebenen Stromdichte möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering wählen, als die secundäre chemische Reaction der Chloratbildung aus Alkalicarbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Zur Ausführung des Verfahrens wird nun eine mit 2 bis 3 Proc. Kaliumbicarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in einem Thon- oder Eisengefäss mit Platin- oder Kohlenelektroden unter zeitweisem Einleiten von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, wobei man sich in Bezug auf Stromstärke und Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten hat. Anfänglich ist die Ausbeute an Chlorat am grössten und sinkt mit zunehmendem Gehalt an Chlorat. Man unterbricht daher den Process, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet. Die Lösung wird dann abgezogen und es krystallisirt der grösste Theil des gebildeten Kaliumchlorats aus. Die Mutterlauge geht von Neuem in den Betrieb zurück. — Bei der Darstellung von chlorsaurem Natron wird die das Natriumchlorat enthaltende Kochsalzlösung eingedampft und das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz ausgeschöpft. Dasselbe enthält stets etwas Natriumchlorat und wird nachher zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen.

In entsprechender Weise sollen auch Erdalkalichlorate hergestellt werden (J. 1896).

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kaliumchlorat empfiehlt Hurter (J. 1894) gusseiserne, als Kathoden dienende Zersetzungsgefässe *A* (Fig. 497), welche innen mit einer aus Cement und Sand bestehenden porösen Ausfütterung *B* versehen sind. Die Ausfütterung wird dadurch porös gemacht, dass man der Cement-Sandmischung Salz zufügt und letzteres nach erfolgter Abbindung des Cementes auslaugt. (Vgl. J. 1899, 328.) Als Anoden dienen Platinbleche *C*. Die Gefässe werden in der aus der Figur ersichtlichen Art geschaltet. *D* sind Isolirringe. Durch *G* lässt man eine ätzkalihaltige Chlorkaliumlauge in das oberste Gefäss einfliessen. Die Verbindungsrohre *E* aus nicht leitendem Materiale führen die Flüssigkeit oben aus dem obersten Gefässe in die untersten Flüssigkeitsschichten des nächsten Gefässes, bis sie aus dem Ausflussrohre *H* des letzten austreten kann. *I* sind Gasaustrittsrohre. Durch Einlegen von Dampfheizrohren oder durch die bei hoher Stromdichte erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratbildung geeigneten Temperatur.

Fig. 497.



Müller (J. 1899) fand, dass bei Gegenwart von Chromsäure die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat eine starke Beschleunigung erfährt. Es lag die Vermuthung nahe, dass auch bei der Elektrolyse neutraler Chloralkalilösungen ohne Diaphragma die dabei auftretenden Hypochloritmengen schneller in Chlorat überzuführen und dadurch die durch die Reduction bedingten hohen Stromverluste zu vermeiden seien, wenn zu dem Elektrolyten ein Zusatz von chromsaurem Kali gemacht wurde. Eine Lösung von 30 Proc. NaCl + 0,18 Proc. K_2CrO_4 wurde bei 42 bis 50° elektrolysirt. $D_K = 0{,}18$ Amp., $D_A = 0{,}0{,}75$ Amp./qc, Spannung 4,1 bis 4,7 V. Nach 20 Stunden enthielt die Lauge 17,92 g wirksamen Sauerstoff = 69,6 Proc. Stromausbeute. Derselbe Versuch, bei 10° 23 Stunden fortgesetzt, ergab eine noch bessere Stromausbeute; es hatten sich jedoch beträchtliche Mengen Perchlorat gebildet.

Wenn nach Oettel (J. 1894) Chlor von Kalilauge gelöst wird, so entsteht zunächst nur unterchlorigsaures Salz. Sobald das freie Alkali zum grössten Theil verbraucht ist, beginnt das Chlor auf das Hypochlorit einzuwirken, unter Bildung von Chlorat. Dieser Vorgang geht ohne Wärmezufuhr glatt weiter, so dass schliesslich die Flüssigkeit neutral reagirt und nur noch Chlorat enthält, neben etwas freier unterchloriger Säure und überschüssigem, absorbirtem Chlor. Die zunächst entstandenen Producte, KOH und Cl, vereinigen sich zu KClO. Dieses wird bei der lebhaften Bewegung der Flüssigkeit sofort überall hin vertheilt und an der Kathode in grossen Mengen zu KCl reducirt. Der Rest speichert sich auf bis zu einem Gehalt, der von den gewählten Versuchsbedingungen abhängig ist, höchstens aber im Liter 17 g KClO (= 13 g bleichendes Chlor) beträgt. Auf dieses Hypochlorit wirkt nun das an der Anode entstehende Chlor ein, wobei sich die nachstehenden Reactionen abspielen:

$$KClO + 4Cl + 2H_2O = KClO_3 + 4HCl.$$
$$HCl + KClO = KCl + HClO.$$
$$HCl + HClO = 2Cl + H_2O.$$

Die Bildung des Chlorats erfolgt also nur bei Gegenwart von überschüssigem Chlor, welches in den Process eingreift, sich aber wieder regenerirt. Ferner zeigen die Gleichungen auch, wie die stets vorhandene freie unterchlorige Säure entsteht, für deren Auftreten die alte Anschauungsweise keine Erklärung gibt. — Nach den Versuchen muss man folgende Forderungen aufstellen, wenn man eine möglichst günstige Ausbeute an Chlorat erzielen will: 1. das zunächst gebildete Hypochlorit muss von der Kathode fern gehalten werden, damit keine Verluste durch Reduction entstehen, und 2. der Anode darf nicht eher von der Kathode her neues KHO zugeführt werden, bis das vorhandene Hypochlorit in Chlorat übergeführt worden ist.

Ferner empfiehlt Oettel (J. 1895) eine 20proc. Chlorkaliumlösung mit 2 Proc. Aetzkali versetzt. Als Kathoden dienten zwei Nickelbleche, als Anode ein Platinblech. $D_a = D_k = 700$ Amp. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser wurde die Temperatur auf 15 bis 22° erhalten. Nach einigen Stunden war die Lösung mit $KClO_3$ gesättigt, worauf sich dieses Salz in dichter krystallinischer Form ausschied. Ein ganz kleiner Theil desselben setzte sich an die Elektroden

fest, die überwiegende Menge fiel auf den Boden des Zersetzungsgefässes, von wo es ab und zu ausgesoggt wurde unter Nachsetzen von KCl. Es konnte so ohne alle Schwierigkeiten eine grössere Menge $KClO_3$ erhalten werden. Das ausgesoggte Salz wies nach dem Absaugen und mehrmaligem Waschen mit kaltgesättigter $KClO_3$-Lösung schon eine sehr hohe Reinheit auf. Der einzige Nachtheil des Verfahrens beruht in der Verwendung von Platinanoden. Um möglichst am Platin zu sparen, wird man mit sehr hoher D_a arbeiten müssen. Nimmt man die Badspannung zu 3,3 Volt, die Stromausbeute zu 52 Proc. an, so ergibt sich für 1 Stunde und eff. Pferdekraft von 736 Volt-Amp. eine Production von 88,14 g $KClO_3$, oder 1 k $KClO_3$ erfordert einen Kraftaufwand von $11^1/_3$ eff. Pferdekraftstunden.

Die Bildung des chlorsauren Natriums erfolgt im Grossen und Ganzen genau so wie die des Kaliumsalzes. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten: einmal wirkt die Gegenwart des NaOH in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH; dann aber auch steigt fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Maasse an der Stromleitung mit theilnimmt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei der Darstellung des chlorsauren Calciums, wo Stromausbeuten bis zu 87 Proc. beobachtet wurden.

Oettel will ferner (J. 1898) die elektrolytische Chloratbildung auf zwei verschiedene Processe zurückführen, die theilweise neben einander herlaufen: a) Chloratbildung über das Hypochlorit hinweg. Aus den zunächst entstandenen Producten, Alkalihydroxyd und Chlor, bildet sich Hypochlorit, welches durch weitere Einwirkung von Chlor, z. Th. auch durch directe elektrolytische Oxydation, in Chlorat übergeführt wird. — b) Directe Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode. — In neutraler Lösung vollzieht sich vorwiegend die Reaction a), in schwach alkalischer Lösung spielen sich beide Processe nebeneinander ab, in stärker alkalischer herrscht die Reaction b) vor, während a) nahezu völlig zurücktritt, überall gleiche Anodenstromdichte vorausgesetzt. Bei den Chlorcalciumlösungen handelt es sich um die Reaction a). Dabei zeigen die Lösungen die Tendenz, durch freie unterchlorige Säure schwach sauer zu werden, während es bei den Alkalichloridlösungen von der Lage der Elektroden und der benutzten Stromstärke abhängt, ob der Beharrungszustand bei einem geringen Ueberschuss an freiem Alkali oder an freiem Chlor eintritt.

W. Vaubel (J. 1898) hat die Beobachtung gemacht, dass unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie von Bicarbonatlösung als Anodenflüssigkeit und Chloridlösung als Kathodenflüssigkeit das durch den Strom nach der Anode geführte Chlor vollständig in Chlorat übergeführt wird, ohne dass sich Chlorid in nennenswerther Menge nebenbei bildet. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\overset{-}{\mathrm{Na}}\overset{+}{\mathrm{Cl}} + 6\overset{(5)-}{\mathrm{Na}}\overset{+}{\mathrm{HCO_3}} = \mathrm{NaClO_3} + 6\overset{+}{\mathrm{CO_2}} + 6\overset{-}{\mathrm{Na}} + 3\mathrm{H_2O}.$$

Dabei sind die an der Anode sich ausscheidenden Bestandtheile mit +, die an der Kathode mit — bezeichnet.

Versuche von Förster (J. 1899) ergaben, dass beim Einleiten von Chlor in Alkalihydratlösungen so lange nur Hypochlorit entstand, als noch kein überschüssiges Chlor vorhanden war. Tritt aber solches auf, so erfolgt je nach der Hypochloritconcentration mehr oder weniger rasch und vollständig ein Uebergang des Hypochlorits in Chlorat. Nur oberhalb 70°, besonders aber erst über 90°, kann auch ohne Chlorüberschuss eine Chloratbildung im Sinne der Gleichung $3KOCl = 2KCl + KO_3Cl$ mit nennenswerther Geschwindigkeit von statten gehen; sie ist aber stets von einer Entwickelung von Sauerstoff begleitet. Die Wirkung des Chlorüberschusses auf eine Hypochloritlösung beruht auf einer dadurch hervorgebrachten schwachen Ansäuerung; man kann die Chloratbildung durch geringe Säurezusätze zu neutralen Hypochloritlösungen in ganz derselben Weise herbeiführen. Es wird hierbei eine kleine Menge freier unterchloriger Säure abgeschieden, und diese wirkt oxydirend ein auf Hypochlorite, wie auf Chloride:

$$2\mathrm{HOCl} + \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{ClO}} = \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{ClO_3}} + 2\overset{+}{\mathrm{H}} + 2\overset{-}{\mathrm{Cl}}.$$

$$3\mathrm{HOCl} + \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{Cl}} = \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{ClO_3}} + 3\overset{+}{\mathrm{H}} + 3\overset{-}{\mathrm{Cl}}.$$

Die dabei entstehende freie Salzsäure scheidet neue unterchlorige Säure ab oder gibt, wenn sie nicht genug Hypochlorit dazu vorfindet, mit noch vorhandener unterchloriger Säure freies Chlor:

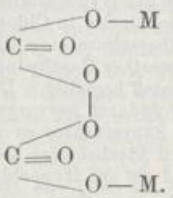
$$\mathrm{HOCl} + \overset{+}{\mathrm{H}} + \overset{-}{\mathrm{Cl}} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{Cl_2}.$$

Elektrolytische Versuche ergaben, dass bei niederer Temperatur das Hypochlorit anfangs regelmässig mit fortschreitender Elektrolyse ansteigt, bald aber immer langsamer zunimmt, und dass schliesslich seine Menge in der Lösung sich nicht mehr ändert. Dagegen ist die Chloratbildung so lange eine äusserst schwache, als die Hypochloritbildung noch ansteigt; je mehr

diese aber nachlässt, um so mehr tritt Chloratbildung auf, und von dem Augenblicke an, in welchem die Hypochloritmenge constant wird, verläuft die Chloratcurve geradlinig schräg nach oben, d. h. das Chlorat, als nunmehr scheinbar einziges Product der Elektrolyse in der Lösung, nimmt seiner Menge nach proportional der Zeit zu (bis der Verlauf durch Perchloratbildung gestört wird). Diese Ergebnisse lassen sich so deuten, dass das Hypochlorit als erstes Product der Elektrolyse entsteht und das Ausgangsproduct für die Chloratbildung abgibt. Je mehr seine Concentration steigt, um so schneller vermag es in Chlorat überzugehen, und der Zeitpunkt, von welchem an diese constant wird, ist der, bei welchem Neubildung von Hypochlorit und Verbrauch desselben sich die Wage halten. Darnach sind die für die elektrolytische Chloratgewinnung wichtigsten Umstände: 1. Unterdrückung der kathodischen Reduction (z. B. durch Bildung von Kalkhydrat, oder nach Müller durch Zusatz von Kaliumchromat zur Lösung); 2. schwache Ansäuerung der Lösung zur Erzeugung freier unterchloriger Säure; 3. Anwendung genügend grosser Lösungsvolumina im Verhältniss zur Stromstärke und gute Durchrührung der Elektrolyten, um die secundären, der Zeit bedürfenden Vorgänge möglichst vollständig zu machen; 4. Anwendung von Temperaturen von mindestens 40°, einmal zur Förderung des soeben erwähnten Zweckes, ferner zur Ersparniss an Spannung und endlich zur Vermeidung der Perchloratbildung. — Es wird also auch ein brauchbares Chloratverfahren sein, wenn man einer Alkalichloridlösung Kaliumchromat zusetzt und während der Elektrolyse in die 40° warme Lösung einen langsamen Strom von Kohlensäure leitet. In der That war auf diese Weise eine Stromausbeute von 72 Proc. zu erhalten, und es wäre nicht unmöglich, dass dieser Betrag sich noch steigern liesse.

Perchlorate lassen sich nach Förster (J. 1898) elektrolytisch leicht aus Chloraten darstellen. Man benutzt hierzu am besten eine 50proc. Lösung von Natriumchlorat in neutraler Lösung, eine Stromdichte von 8 Amp. auf 1 qdm, eine Spannung von 4,5 Volt. Die Stromausbeute betrug bis zu 98 Proc. der theoretischen. Durch Zusatz von Chlorkalium lässt sich das schwer lösliche Kaliumperchlorat ausfällen. In saurer Lösung entsteht ebenfalls Perchlorat, doch macht sich hier die Reductionswirkung des Stromes unliebsam bemerkbar; in alkalischer Lösung ging die Oxydationswirkung bald sehr stark zurück, weshalb die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden nicht recht thunlich erscheint.

Alkalipercarbonate. Elektrolysirt man nach Constam, v. Hansen und Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft (J. 1897) Lösungen der Alkalicarbonate bez. des kohlensauren Ammoniums, welche bei — 10° mit den betreffenden Salzen gesättigt sind, bei Temperaturen von — 10 bis — 16°, so bilden sich in der Nähe der Anoden Salze mit stark oxydirenden Eigenschaften, Percarbonate, während an den Kathoden Alkalioxydhydrate bez. Ammoniak erzeugt werden. Die so erzeugten Salze der Ueberkohlensäure besitzen die allgemeine Formel:



Es wird angenommen, dass in den sehr concentrirten Lösungen die gelösten Salze partiell dissociirt sind in die Anionen MCO_3 (wobei M ein Alkalimetall bez. Ammonium bedeuten möge) und in die Kathionen M, und dass bei der Elektrolyse durch Vereinigung der in den Anodenräumen befindlichen Molecülreste MCO_3 mit einander die oben genannten Molecüle $M_2C_2O_6$ der neuen Körper, der Percarbonate, erzeugt werden. — Man bringt eine bei — 10° gesättigte Lösung von Potasche in ein Glasgefäss hinein, welches auf — 16° abgekühlt wird. Als Diaphragma wird eine Thonzelle, als Kathode Platinblech, als Anode Platindraht oder -blech verwendet. Hierauf leitet man den Strom aus beispielsweise 6 Accumulatoren durch die Lösung und regelt den Widerstand

so, dass keine Temperaturerhöhung eintritt. Die bezügliche Stromstärke beträgt ungefähr 3 Amp., die Badspannung ist ungefähr gleich 5 Volt. Nach einiger Zeit scheidet sich in dem Anodenraum ein bläulich gefärbtes, amorphes Salz aus, welches (wegen der zersetzenden Wirkung des Wassers von Zimmertemperatur) sehr rasch abfiltrirt und getrocknet werden muss. Das so gewonnene Salz ist das überkohlensaure Kalium, $K_2C_2O_6$, vermengt mit mehr oder weniger Potasche und Kaliumbicarbonat. — Bei der Darstellung des Salzes in der angegebenen Weise kann man die Stromdichte variiren lassen von 1 bis 300 Amp. auf 1 qd Anodenfläche; auch kann man die Elektrolyse ohne Diaphragma ausführen. Die Platinelektroden lassen sich ersetzen durch solche aus anderem geeigneten widerstandsfähigen Material.

Das überkohlensaure Kalium ist, wie die Percarbonate überhaupt, ein kräftiges Oxydationsmittel. Mit Wasser von Zimmertemperatur zusammengebracht, entwickelt es Sauerstoff und etwas Kohlensäure; mit Säuren gibt es Sauerstoff nebst Kohlensäure, wobei stets etwas Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird; mit Kalilauge Sauerstoff allein. Wegen seiner oxydirenden Eigenschaften ist das Kaliumpercarbonat ein Bleichmittel. Es entfärbt Indigolösung und bleicht Baumwolle, Wolle, Seide, Haare, Federn u. dgl. Es kann deshalb an Stelle von Kaliumpermanganat, Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat u. dgl. als Bleich- und Oxydationsmittel Verwendung finden.

Nach Hansen (J. 1896 u. 1897) erhält man so ein Salz mit einem Gehalt von 87 bis 93 Proc. an Percarbonat. Die Stromausbeute ist 2,2 bis 2,4 g festes Salz für die Ampère-Stunde. Das gut abgesaugte Salz wird nun auf einer Thonplatte ausgestrichen und dann in einem getrockneten Luftstrom getrocknet. Man erreicht so eine viel schnellere Trocknung wie im Exsiccator. Nach langem Liegenlassen in letzterem zeigten Proben des Salzes noch 2 bis 4,3 Proc. Wasser, während sie nach 12stündigem Verweilen in einem langsamen mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrom kaum 0,6 bis 0,8 Proc. Feuchtigkeit mehr enthielten. Gegen Ende der Operation darf die Luft auf etwa 40° erwärmt werden. Bei höherer Temperatur tritt langsam Zersetzung ein; nach 1stündigem Erhitzen in einem Luftstrom von 100° hatte der Gehalt an Percarbonat um 6 Proc. abgenommen, nach 2 Stunden um weitere 10 Proc.

Alkalipersulfate. Nach Löwenherz (J. 1895) wird Natriumsulfatlösung in eine poröse Zelle, z. B. Thonzelle gebracht, welche in einem mit Schwefelsäure gefüllten Behälter steht. Der negative Pol der Leitung befindet sich in der Schwefelsäure, der positive Pol in der Lösung des schwefelsauren Salzes. Wird nun ein geeigneter elektrischer Strom hindurchgeführt, so bildet sich das überschwefelsaure Salz. Es kann das schwefelsaure bez. saure schwefelsaure Salz noch mit Schwefelsäure versetzt werden, doch ist dies deshalb nicht nothwendig, weil die Schwefelsäure aus dem die Thonzelle umgebenden Behälter durch die Wandung des letzteren diffundirt. Von Zeit zu Zeit wird zur Neutralisirung der in der Thonzelle nach Bildung des überschwefelsauren Salzes befindlichen Lösung kohlensaures Natron, und zwar in festem Zustande zugesetzt. Es sollen bei 15 Volt 3 Amp. auf 1 qc der positiven Elektrodenfläche angewendet werden. Es wurden aber auch mit 6 Amp. auf 1 qc angeblich noch gute Resultate erzielt. Ein poröser Thoncylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalt gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bez. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindraht oder einem kleinen Platinblech besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt

sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Natron bez. schwefelsaurem Natron und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem kohlensauren Natron neutralisirt. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen. Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bez. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle.

Das Natriumpersulfat hat die Eigenschaft, bei oxydationsfähigen Körpern die Oxydation einzuleiten und ist insbesondere deshalb für diese Oxydationsprocesse von grossem Vortheil, weil das dabei entstehende Natriumsulfat keine schädlichen Einflüsse auf die zu oxydirende Masse ausübt und weil man durch entsprechenden Zusatz von Substanzen, wie Natriumcarbonat und Natriumacetat, die bei der Oxydation freiwerdende Schwefelsäure binden kann. Wegen der erwähnten Eigenschaften kann das Natriumpersulfat für Bleicherei jeder Art, z. B. auch Zuckerbleichung, für Titrirzwecke und speciell für medicinische Zwecke sowie als Antisepticum verwendet werden. Zur Erläuterung dieser Wirkung sei die Formel angeführt, nach der die Umsetzung und Zersetzung erfolgt:

$$Na_2S_2O_8 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Deissler (J. 1899) will Alkalipersulfat (und Alkalipermanganat) durch elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat (und Alkalimanganat) ohne Benutzung von Scheidewänden darstellen, indem er die reducirende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, dass er die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsproducten frei hält. Diesen Zweck erreicht man dadurch, dass man die Anode mit einer Lösung von hohem spec. Gewichte und die Kathode mit einer Lösung von geringem spec. Gewichte umgibt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwere Flüssigkeit schichtet, und dass man dafür Sorge trägt, dass dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Der verwendete Apparat besteht aus einem Gefäss, in dessen unterem Theil die Anode, im oberen Theile die Kathode sich befindet.

Nach Elbs (J. 1897) hat freie Ueberschwefelsäure keine technische Verwendung gefunden. Von den Salzen der Ueberschwefelsäure ist das wichtigste das Ammoniumpersulfat, das durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat leicht darzustellen ist gemäss der Formel:

$$(NH_4)_2SO_4 = (\overset{+}{N}H_4) + (\overset{-}{NH_4SO_4}),$$

$$2(\overset{-}{NH_4SO_4}) = (NH_4)_2S_2O_8.$$

Ammoniumpersulfat bildet weisse Krystalle, ist in trockenem Zustande selbst bei 100° beständig, feucht dagegen zersetzt es sich langsam schon bei Zimmerwärme unter Abgabe von stark ozonisirtem Sauerstoff:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2NH_4HSO_4 + O.$$

2 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th. Salz; dasselbe ist aus Wasser von 60° umkrystallisirbar. — Ammoniumpersulfat mit einer Lösung von Anilinsulfat erwärmt, gibt Anilinschwarz. Eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung wird gebleicht. Eine Mangansulfatlösung scheidet Braunstein aus, gemäss der Gleichung:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + H_2SO_4 + 2NH_4HSO_4.$$

Aus einer Lösung von Kaliumcarbonat wird ein dicker krystallinischer Niederschlag von Kaliumpersulfat gefällt. Kein Salz der Ueberschwefelsäure ist unlöslich, Kaliumpersulfat ist schwer-, alle übrigen Salze sind leichtlöslich. — In grösserer Menge lässt sich nur Ammoniumpersulfat vortheilhaft herstellen. Ob es als Bleichmittel zweckmässige Verwendung finden kann, ist fraglich. Dagegen hat die Fähigkeit derselben, direct Hydroxyl in den Benzolkern einzuführen, technische Anwendung gefunden. o-Nitrophenol wird in alkalischer Lösung zu Nitrohydrochinon oxydirt. Analog wird Salicylsäure zu Hydrochinoncarbonsäure bez. Brenzkatechincarbonsäure oxydirt (Schering); ferner Oxyanthrachinon zu Alizarin; Alizarin zu

Purpurin, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin (Bayer & Cp.). Weiterhin ist Ammoniumpersulfat vorgeschlagen als Zusatz zum Cyankalium bei der Goldlaugerei:

$$4KCN + 2Au + H_2O + O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH.$$

Statt der langsameren Einwirkung des Luftsauerstoffs die Oxydation zu überlassen, wird diese rasch und gut durch Persulfat bewirkt:

$$4KCN + 2Au + (NH_4)_2S_2O_8 = 2KAu(CN)_2 + (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4.$$

Brom.

Das Brom findet sich im Meerwasser; 1 *l* desselben enthält etwa 0,06 g Brom. Die Mutterlaugen mehrerer Salinen (z. B. Schönebeck), sowie die Mutterlauge von der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze (S. 451) sind reich an Brom.

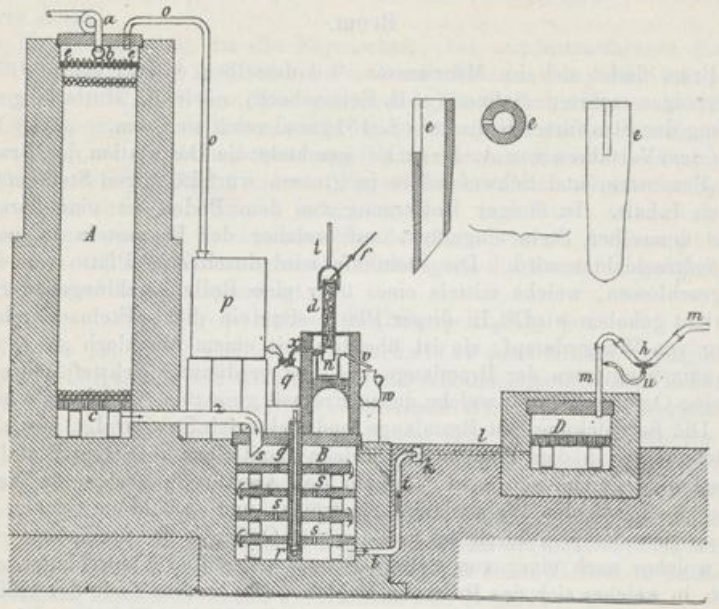
Nach dem Verfahren von A. Frank[1]) geschieht die Destillation der Brommutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure in grossen würfelförmigen Steingefässen von etwa 3 cbm Inhalt. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöcherte Platte von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe wird durch eine Platte von demselben Material geschlossen, welche mittels eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit Gegengewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Einführung von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen und hat eine Oeffnung, durch welche die in Freiheit gesetzten Bromdämpfe entweichen können. Die Beschickung mit Bromlauge und Schwefelsäure erfolgt durch eine der kleinen Oeffnungen in dem Steindeckel, welche unmittelbar nach dem Einfüllen durch einen Thonballen geschlossen wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verpackt" ist, lässt man den Wasserdampf einströmen und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Bleirohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Kühlschlange aus Steinzeug führt, in welcher sich das Brom verdichtet. Das untere Ende der Kühlschlange mündet mittels eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tubulatur einer grossen dreihalsigen Woulff'schen Flasche, in welcher sich Brom und Bromwasser ansammeln.

Bei dem von den Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall verwendeten Apparate fliesst die heisse, Brom haltige Lauge durch das mit hydraulischem Verschluss versehene Rohr *a* (Fig. 498 S. 562) zunächst in eine quer durch die ganze Weite des Thurmes *A* reichende Trommel *b* aus Thon oder Sandstein, welche an jeder Seite mit einer Reihe schräg nach unten gerichteter Löcher versehen ist. Unter dieser Trommel befindet sich eine dicht eingekittete, wagrechte Sandsteinplatte *e*, in welcher schwach conisch geformte, unten schräg abgeschnittene, oben mit einem Schlitz versehene Thonröhren (Fig. 499) mit der schrägen Spitze nach unten eingekittet sind, während der obere Theil frei und in gleicher Höhe hervorragt. Die Röhren sind so gestellt, dass jeder aus den Oeffnungen der Trommel *b* austretende Flüssigkeitsstrahl in den Raum zwischen zwei Reihen der Röhrchen trifft. Die Lauge vertheilt sich gleichmässig über die Platte, fliesst durch die Schlitze der Röhrchen und von deren Spitzen in feinen Strahlen auf die den Thurm nahezu bis oben anfüllenden Kugeln. Die entwickelten Dämpfe werden durch Rohr *o* der in dem Kühlgefäss *p* stehenden Thonschlange zugeführt und das verflüssigte Brom sammelt sich in der Flasche *q*. In dem Behälter *B* liegen vier an 3 Wänden dicht anschliessende, an der 4. Wand dagegen einen schmalen Schlitz lassende Sandsteinplatten *s* über einander. Die Schlitze be-

1) J. 1871, 292; 1880, 328; 1883, 369.

finden sich abwechselnd an zwei gegenüber liegenden Wänden; ausserdem ist jede Platte mit einer Reihe kleiner Löcher versehen. In der Mitte des Apparates steht ein oben mit der Dampfleitung in Verbindung zu setzender, sämmtliche Platten durchdringender, durchbohrter Sandsteinstutzen *g*. Derselbe setzt sich auf einen am Boden

Fig. 498. Fig. 499.



liegenden und quer durch den Apparat reichenden, ebenfalls mit Bohrung in der Längsrichtung und ausserdem mit in regelmässigen Entfernungen angeordneten Seitenöffnungen versehenen Sandsteinstutzen *r* dicht auf. Die durch den Thurm *A* rieselnde Lauge sammelt sich unter dem Siebboden *c*, gelangt von hier durch Rohr *z* in den Apparat *B* und fliesst nun im Zickzack in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung von oben nach unten über sämmtliche Platten, um vom Boden ab durch das aufsteigende Rohr *i* in den Abflusskanal *k* zu gelangen. Der Apparat ist also fortwährend etwa bis zur Spitze des Rohres *z* mit Flüssigkeit angefüllt. Gleichzeitig wird durch Rohr *g* gespannter Wasserdampf zugeleitet, welcher die Lauge beständig im Sieden erhält. Die entwickelten Dämpfe steigen vorzugsweise durch die Löcher der Platten *s* nach oben und zwingen so die Lauge, ihren Weg über die Platten fort durch die Schlitze zu nehmen. Durch den Apparat wird die Lauge von anhängenden geringen Mengen freien Chlors und Broms vollständig befreit. Die Dämpfe sammeln sich in dem oberen Theile des Apparates, vermischen sich dort mit dem durch das punktirt gezeichnete Rohr *l* aus dem Waschapparate *D* zugeführten Chlorgase, steigen durch das noch genügend freien Querschnitt bietende Rohr *z* in den Thurm *A* zurück und durchstreichen denselben von unten nach oben. In das Gefäss *n* taucht ein mittels Bügel an der Stange *t* drehbar aufgehängtes Thonrohr *d* ein. Oberhalb der Einmündung des Rohres *x* liegt ein durchlöcherter Boden und darauf bis oben hin eine Füllung von Eisenspänen. Diese sind mit einem zweiten Siebboden bedeckt, auf welchen durch Rohr *f* ein schwacher Wasserstrahl geleitet wird. Die nicht im Kühler *p* verdichteten Dämpfe

dringen nun von unten in die durch Wasser berieselten Eisenspäne; alles Chlor und Brom wird absorbirt und die abtropfende Lauge fliesst durch Rohr *v* fortwährend in das Gefäss *w*, während Luft und Wasserdämpfe aus der oberen Oeffnung des Rohres *d* ungehindert entweichen. Zur Erlangung des unbedingt erforderlichen gleichmässigen Chlorstromes ist in die mit dem Chlorentwickler verbundene Rohrleitung *m* ein rechtwinklig gebogenes, an seiner tiefsten Stelle mit einem Tubus versehenes Glasrohr *h* eingeschaltet, so dass die sich während des Betriebes hier angesammelte geringe Menge condensirten Wassers durch den mit der Tubulatur verbundenen Kautschukschlauch *u* in den Waschapparat *D* fliesst.

Zur Darstellung von Brom aus Carnallitmutterlaugen vermischte das Salzbergwerk Neustassfurt (J. 1889) dieselben mit Magnesiableichflüssigkeit, wie sie durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilte Magnesia gewonnen wird, setzte eine Säure zu und destillirte das Brom durch Einströmung von Wasserdampf ab:

$$Mg(ClO_3)_2 + 6MgBr_2 + 12HCl = 7MgCl_2 + 6H_2O + 12Br.$$

Das neue Verfahren desselben Salzwerks (J. 1899) besteht darin, dass man das Brom durch eine abzumessende und somit genau zu regelnde Menge flüssigen Chlors freimacht. Bei allen bisher üblichen Verfahren arbeitet man mit einem Ueberschuss von Stoffen, was bei der Bromgewinnung mittels flüssigen Chlors vermieden wird. Das Chlor wird an seinem Erzeugungsorte in bekannter Weise comprimirt und in flüssiger Form in stählernen Flaschen nach der Bromfabrik gebracht. Hier wird einer gemessenen Menge Lauge, deren Bromgehalt bestimmt wurde, genau die zum Freimachen des Broms nöthige Menge Chlor zugesetzt. Das Abmessen des Chlors geschieht am besten in der Weise, dass man an die Chlorflaschen ein pipettenförmiges, starkwandiges Glasgefäss anschraubt, das auf der einen Seite mit einem Gewinde, auf der anderen mit einem Hahn versehen ist, und dann daraus die so genau gemessene Menge Chlor der Lauge zufliessen lässt. Enthält z. B. das Glasgefäss 1 *l* Chlor vom spec. Gewicht 1,33, so werden 3 k Brom freigemacht; bei einem Gehalt von 3 g Brom im Liter Lauge ist mithin das Laugenquantum auf 1 cbm zu bemessen. Man kann auch das Chlor in getheilte Glasröhren füllen und so einer bestimmten Laugenmenge das berechnete Chlor zumessen. Das Vermischen des Chlors mit der Lauge geschieht leicht dadurch, dass man ersteres in Glas-, Thon- oder Steinröhren am Boden des mit Lauge gefüllten Gefässes eintreten lässt. Das Abdestilliren des Broms erfolgt dann in bekannter Weise durch directen Dampf. Es ist auch möglich, in mit Kugeln u. s. w. ausgesetzten Thürmen das Mischen und Abdestilliren vorzunehmen.

Nach Kossuth (J. 1899) hat sich gezeigt, dass bei der elektrolytischen Abscheidung von Brom aus Laugen der Chlorkaliumfabriken, welche neben überwiegenden Mengen Chloriden nur geringe Mengen Bromide (als Brommagnesium) enthalten, die Anwendung der Diaphragmen überflüssig ist. Die angewendeten Endlaugen der Chlorkaliumfabriken hatten folgende Zusammensetzung: etwa 40 Proc. Chlormagnesium, 0,5 bis 1 Proc. Chlornatrium, 0,5 bis 1 Proc. Chlorkalium, 2 bis 4 Proc. schwefelsaure Magnesia, 0,2 bis 0,3 Proc. Brom, welches sich als Brommagnesium vorfindet. Elektrolysirt man diese Lauge ohne Vorrichtung zur Trennung der Kathodenlauge von der Anodenlauge, wobei man durch zweckmässige Circulation letztere beiden sich vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, dass alles Brom frei wird und auch in solchem Zustande verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Die Zersetzung der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Das freigemachte Chlor setzt sich zum grössten Theile mit dem in der Lauge noch nicht zersetzten Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte

Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird dann in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen.

In einem wasserdichten, offenen Holzkasten, innen 2 m lang, 0,73 m breit und 0,5 m tief, wurden z. B. Kohlenelektroden eingebaut. Die Elektrodenwände waren 70 cm breit, 25 cm hoch und 1,8 cm dick. Die Wände bestanden aus einzelnen Stücken, welche dicht ohne eine andere Verbindung an einander gestellt waren. Nur die Theile der ersten und letzten Elektrodenwand waren, unter einander elektrisch gut leitend, oben durch Metall verbunden, und es wurde die eine dieser Wände mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Die einzelnen Elektrodenwände wirkten demnach nach dem Princip des sog. Mittelschalters, indem die eine Seite einer Elektrodenwand die Eigenschaften einer Kathode und die andere diejenigen einer Anode zeigte. Die Elektrodenwände hatten einen Abstand von 13 mm und waren im Interesse einer vollständigen Circulation der Lauge abwechselnd an je eine Seitenwand des Kastens angelehnt, so dass zwischen ihr und der anderen Seitenwand ein Spielraum von 3 cm blieb. Die zu zersetzende Lauge fliesst, ihren Weg zwischen den einzelnen Elektrodenwänden hindurch nehmend, durch den Kasten zunächst in einen Behälter, in welchem sie sich vollständig klärt von dem Magnesiumhydroxydschaum, um dann je nach Bedarf in die Destillationsgefässe abgelassen zu werden. — Die Zersetzung erfolgt zweckmässig mit einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt, so dass bei 30 hintereinander geschalteten Elektrodenwänden mindestens $3 \times 30 = 90$ Volt Spannung angewendet wurden. Bei dieser Spannung betrug die Stromausbeute, bezogen auf frei gemachtes Brom, 50 Proc. der theoretischen, während sie bei Anwendung geringerer Spannung bedeutend weniger betrug. Erforderlich ist es, dieser Leistung des Stromes entsprechend, die Menge der Lauge, welche den Zersetzungsapparat durchfliesst, zu bemessen. Wenn zu viel Lauge durchfliesst, wird nicht genügend Brom frei gemacht, beim Durchfliessen zu geringer Laugenmengen entstehen Bromverluste durch Bildung von Bromaten. — Von der Temperatur der zu zersetzenden Lauge war der Erfolg unabhängig, da innerhalb der Grenzen von 16 bis 75° gleiche Ampèrestunden gleiche Mengen Brom lieferten, nämlich 1 Ampèrestunde 1,5 g. Bei einer Lauge von 60° Wärme war die Stromstärke und somit auch die Stromdichte etwa doppelt so gross als bei Lauge von 20° Wärme. Die Stromstärke betrug bei 20° 25 bis 30 Ampère und bei 60° 60 bis 65 Ampère und die Elektrodenfläche 17,5 qdc.

Rohbrom enthält noch etwas Chlor; es wird in Glasretorten rectificirt.

Das Brom wird in Stassfurt und Langelsheim in starken Glasflaschen von 2,5 k versendet. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. Stassfurt und Leopoldshall liefern jährlich etwa 500 bis 600 t Brom, Nordamerika etwa 200 bis 300 t.

Eigenschaften und Anwendungen des Broms. Brom ist in Wasser ziemlich leicht löslich, leichter in einer Lösung von Bromkalium, in Bromwasserstoffsäure und in Salzsäure (in letzterer bis zu 13 Proc.). 100 Th. Bromwasser enthalten bei 15° 3,226 Th. Brom. Brom löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoffsäure. In wässeriger Schwefligsäure löst es sich ($SO_2 + H_2O + 2Br = SO_3 + 2BrH$) zu Bromwasserstoffsäure; es siedet bei + 63° und erstarrt bei — 7°. Brom (besonders Bromkalium) wird ähnlich dem Jod in der Photographie und als Arzneimittel, ausserdem (in Form von Bromäthyl, Bromamyl und Brommethyl) zur Erzeugung gewisser Theerfarben (z. B. für Hofmann's Blau und Eosin) verwendet.

Jod.

Jod findet sich im Meerwasser und gelangt von da in die organischen Bestandtheile der Seealgen oder Tange. Auch der rohe Perusalpeter enthält Jod; in geringen Mengen findet es sich in einigen Salzsoolen.

Jod wurde 1811 von Courtois in Paris in der aus Varech erhaltenen Lauge entdeckt und von Gay-Lussac untersucht. Die erste Jodfabrik wurde 1824 von Tissier in Cherbourg angelegt. Kuhlmann in Lille stellt bei der Fabrikation von Superphosphat aus Phosphoriten Jod als Nebenproduct dar.

Der Hauptsitz der Jodfabrikation ist Glasgow in Schottland und im Departement Finistère in Frankreich, ferner in Asturien (Spanien). In Südamerika stellt man bedeutende Jodmengen in der Provinz Tarapaca in Peru und in Antofagasta im Staate Bolivia aus den Mutterlaugen der Salpeterfabriken dar.

Zur Herstellung von Jod laugt man die Asche der Tange, Kelp oder Varech (S. 458) mit Wasser aus. Durch Eindampfen und Abkühlen der Lauge

erhält man nach und nach daraus Kaliumsulfat, Chlorkalium und Kochsalz. Die Mutterlauge davon wird in flachen Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein dicker Schaum von Schwefel sich bildet, der abgeschöpft, getrocknet und in den Handel gebracht wird. Nachdem die Gase entwichen sind, setzt man zu der Flüssigkeit noch mehr Schwefelsäure und eine entsprechende Menge Braunstein und destillirt das Jod ab. — In der Jodfabrik von Paterson in Glasgow verwendet man zum Destilliren des Jods einen gusseisernen halbkugelförmigen Kessel von etwa 1,3 m Durchmesser, auf welchem sich ein bleierner Deckel mit zwei Helmen von Steinzeug befindet, welch letztere die Joddämpfe in zwei Systeme von thönernen Vorlagen führen. In Cherbourg gewinnt man das Jod aus der Lauge durch Einleiten von Chlorgas: $MgJ_2 + Cl_2 = MgCl_2 + J_2$. Dabei muss genau die zur Zersetzung des Jodmagnesiums nothwendige Menge Chlor angewendet werden. Besser geschieht die Abscheidung des Chlors durch Kaliumchlorat. — Nach einem neueren Verfahren destillirt man die Jodkalimetalle mit Eisenchloridlösung, wobei alles Jod übergeht:

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

Das Jod ist in Wasser sehr wenig löslich und fällt als schwarzes Pulver zu Boden. Das abgeschiedene Jod wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, zum Abtropfen in ein thönernes, mit Löchern versehenes Gefäss gebracht und auf Fliesspappe ausgebreitet vollends getrocknet. Dabei muss die Anwendung von Metall vermieden werden. Das so erhaltene Jod wird durch Sublimation gereinigt. In eine Thonretorte bringt man ungefähr 20 k Jod, umschüttet sie vollständig mit Sand, damit sich kein Jod an dem oberen Theile niederschlägt und den Retortenhals verstopft. Der Retortenhals führt in Vorlagen, in welchen sich das Jod krystallinisch ansetzt. 1 t Kelp gibt etwa 4 k Jod.

Nach E. Allary und J. Pellieux werden die nach Abscheidung des Chlorkaliums und schwefelsauren Kaliums erhaltenen Varechmutterlaugen eingedampft und zur Oxydation der Schwefelverbindungen geröstet. Der Rückstand wird ausgelaugt, die Lösung eingedampft, gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der aus Jodkalium und Jodnatrium bestehende Rückstand in gesättigter Lösung mit einer, dem Gehalt an Jodnatrium entsprechenden Menge kohlensauren Kaliums versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach der Gleichung: $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$ bildet sich Jodkalium und kohlensaures Natrium, welches durch die Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt wird und sich ausscheidet. Die zurückbleibende Lösung von Jodkalium wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Abscheidung der geringen Menge Chlornatrium aus Alkohol umkrystallisirt (J. 1881).

Vitali empfiehlt die Algen mit einer Lösung von Potasche zu tränken, damit beim Verbrennen möglichst wenig Jod verloren geht. Die erhaltene Asche wird mit dichromsaurem Kalium auf Rothglut erhitzt:

$$6KJ + K_2Cr_2O_7 = 3J_2 + 4K_2O + Cr_2O_3.$$

Die Jodausbeute soll weit grösser sein als beim Behandeln mit Chlor.

Das von Stanford 1862 vorgeschlagene Verfahren (S. 458) wird in der British Seaweed Company in Dalmuir bei Glasgow ausgeübt. — Da bei der gewöhnlichen Behandlung der Algen durch Regen viel Jod ausgelaugt und weitere Mengen beim Veraschen verflüchtigt werden, so lässt Pellieux die frischen Algen gähren und dann im Schachtofen veraschen (J. 1880).

Der rohe südamerikanische Salpeter aus Peru und Bolivia enthält 0,059 bis 0,175 Proc. Jod als Natriumjodat, in geringer Menge als Jodnatrium und Jodmagnesium. Die beim Raffiniren des Rohsalpeters (S. 568) fallenden Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet, indem man in die Lauge Schwefligsäure leitet, bis das ausgeschiedene Jod sich wieder zu lösen beginnt. Neuerdings gibt man der Salpetrigsäure den Vorzug vor der Schwefligsäure. Das abgeschiedene Jod wird getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Das in der Flüssigkeit in Form von Jodmetallen noch enthaltene Jod wird mit Hilfe von Chlor ausgefällt. 1 *l* der beim Raffiniren des Perusalpeters sich bildenden Mutterlauge enthält 2,3 bis 4,8 g Jod.

In der Fabrik von Peruana, Prov. Tarapaca in Peru, haben die concentrirten Mutterlaugen vom Natronsalpeter im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Natriumnitrat	28 Proc.
Chlornatrium	11
Natriumsulfat	3
Magnesiumsulfat	3
Natriumjodat	22
Wasser	33

Die Menge der zur Fällung nöthigen Natriumbisulfitlösung richtet sich nach dem Gehalt der Mutterlauge an Jod und führt man eine innige Mischung beider mittels Rührwerk herbei. In Form eines schwarzen Schlammes setzt sich der grösste Theil des ausgefällten Jods am Grunde des Bottichs ab. Flocken von Jod, welche an die Oberfläche gelangen, werden mit hölzernen Schöpflöffeln entfernt und in Klärbottiche gebracht. Die von Jod zum grössten Theil befreite Mutterlauge wird in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen und zunächst auf Nitrat verarbeitet. Die dabei fallende Mutterlauge wird wieder auf Jod verarbeitet. In Klärbottichen wird der im Grunde der Fällbottiche abgelagerte Jodschlamm mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, dann wird filtrirt und werden durch Pressen in einer Filterpresse 0,2 m dicke Blöcke erzeugt. Dieses Rohjod enthält 80 bis 85 Proc. reines Jod, 5 bis 10 Proc. nicht flüchtige Bestandtheile und 5 bis 10 Proc. Wasser. Aus einer eisernen Retorte, welche mit 8 Vorlagen aus Steingut verbunden ist, wird das rohe Jod destillirt. Jede der Vorlagen hat eine Länge von 0,9 m und einen Durchmesser von 0,75 m. Die letzte ist mit einem hölzernen Deckel geschlossen, welcher, wie überhaupt alle Fugen der sämmtlichen Vorlagen, mit Thon verkittet ist. Das bei gelindem Feuer destillirte Jod wird in kleine ausgepichte Tonnen verpackt.

Zur Verarbeitung der Caliche in einer der grössten Salpeterfabriken der Wüste Atacama kommt nach Buchanan (J. 1893) die durch Steinbrecher zerkleinerte Salzmasse in grosse Auslaugekästen mit Dampfheizröhren nach Shank'schem Verfahren. Die erhaltene Lösung wird, wenn sie 110° Tw. bei 120° zeigt, abgezogen und fliesst in die Krystallisirbehälter. Hat die Flüssigkeit nicht mehr die erforderliche Stärke, so wird sie in den nächsten mit frischer Caliche beschickten Behälter übergeführt, und wenn sie sehr schwach ist, lässt man sie durch den Zapfen am Boden in ein Gefäss abfliessen, aus welchem sie in das Siedehaus zurückgepumpt wird. Der Rückstand aus den Behältern wird durch die Mannlöcher entleert. Die Anlage hat 16 Behälter, von denen je 4 einen Satz bilden. Da nicht alle Mutterlauge der Krystallisirbehälter auf Jod verarbeitet werden kann, so gelangt ein Theil derselben, welche reichlich Jodat enthält, in die Kochkessel zurück, wo sie mit Flüssigkeit, welche aus dem Jodhause kommt und Jodid enthält, zusammentrifft. Es erfolgt hierbei Zersetzung unter Freiwerden von Jod, das dampfförmig entweicht und Luft und Dampf oberhalb der Kochkessel purpurn färbt. Die Krystallisirpfannen sind 3 m breit, 3,7 m lang und 0,5 bis 1 m tief. Nach vollendeter Krystallisation lässt man die Mutterlauge in das Jodhaus ab und wirft das Salz auf schräge Bühnen, von wo die Mutterlauge in die Pfannen zurückfliesst. Zum Auswaschen der Mutterlauge wird 1- bis 2mal mit Wasser übersprengt, an der Sonne getrocknet und zur Verschiffung an den Hafen gebracht. Die mittlere Zusammensetzung ist:

Natriumnitrat	96,75 Proc.
Wasser	2,1
Chlornatrium	0,75
Sulfate	0,3
Unlöslich	0,1

Das Jod wird aus den Mutterlaugen, welche im Liter etwa 3 g Jod enthalten, mit Natriumbisulfit abgeschieden:

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

Die zur Herstellung desselben erforderliche Soda wird durch Erhitzen von 6 Th. Salpeter mit 1 Th. Kohle und Auslaugen gewonnen; die Lösung wird mit durch Verbrennen von Schwefel hergestellter Schwefligsäure gesättigt. Da die Laugen neben Jodat auch Jodid enthalten, so verwendet man vortheilhaft zur Fällung eine Lösung, welche neben 2 Th. Bisulfit 1 Th. Monosulfit enthält:

$$NaJO_3 + 5\,NaJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Nach 6stündigem Stehen lässt man die klare Flüssigkeit in grosse Behälter abfliessen. Sie enthält jetzt etwa 0,3 g Jod im Liter gelöst, theils frei, theils als Jodid. Da das Wasser immer wieder benutzt werden muss und mittels Metallpumpen durch Eisenröhren zu befördern ist, so muss das freie Jod entfernt werden. Man setzt daher der genau ermittelten Menge eines Gemisches gleicher Theile Natriumbisulfit- und Natriumcarbonatlösung zu:

$$2\,NaHSO_3 + 2\,J_2 + 2\,H_2O = 4\,HJ + Na_2SO_4 + H_2SO_4,$$
$$2\,Na_2CO_3 + 2\,HJ + H_2SO_4 = 2\,NaJ + Na_2SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

dann wird die Mutterlauge in das Kochhaus zurückgeführt. Das gefällte Jod wird inzwischen in Eimer geschöpft und in etwa 1,3 m hohe Fässer geworfen, welche etwa 10 cm vom Boden einen mit Sackleinewand überzogenen falschen Boden haben. Nach dem Abtropfen des Jods wird es in Sackleinewand eingeschlagen, in einer Schraubenpresse einem starken Druck ausgesetzt; die so erhaltenen harten Kuchen enthalten 65 bis 70 Proc. Jod neben Wasser, Kieselsäure und Gyps. Es kommt nun zur Sublimation in cylindrische Eisenretorten, welche durch ein kleines Kohlenfeuer erhitzt werden. Jede Retorte fasst etwa 500 k Rohjod. Die Retorte ist mit einer Reihe von 8 Steingut-Condensatoren verbunden, welche aus 8 Röhrenstücken von 1 m Länge und 0,5 m Durchmesser bestehen. Die Verbindungen sind mit Thon lutirt, die letzte Röhre ist mit einem flachen Holzstück geschlossen. Die Sublimation dauert etwa 5 Tage, worauf man die Feuer entfernt und erkalten lässt. Die Condensatoren enthalten 330 bis 350 k 98proc. Jod.

Das aus den Mutterlaugen mit Hilfe von Natriumbisulfit (oder Ferrosulfat und Kupfersulfat) ausgefällte Jod kommt auch in Form von Kupferjodür aus Peru in den Handel. Das Kupferjodür wird gewöhnlich auf Jodkalium verarbeitet, indem man es durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure und Schwefelkupfer zersetzt und erstere mit Kaliumcarbonat neutralisirt.

Eigenschaften und Anwendung. Jod löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure und einer Lösung von thioschwefelsaurem Natrium. Jod färbt Stärke blau. Nach den Angaben von Wanklyn (1872) enthält käufliches Jod ungefähr:

	gutes	geringes
Jod	88,61	76,21
Chlor	0,52	0,88
Asche	0,72	1,11
Wasser	10,15	21,80
	100,00	100,00

Man wendet das Jod zur Bereitung des Jodquecksilbers, des Jodkaliums (J. 1897, 467) und anderer Jodpräparate an; ferner zur Herstellung gewisser Theerfarben, so z. B. des Jodvioletts, Jodgrüns, sowie des blaustichigen Eosins (Tetrajodfluoresceïnnatrium), zur Bereitung des blauen Cyanins, u. A.

Den Ertrag der Jodproduction in den Salpeterwerken schätzt man auf jährlich 400 t. Schottland und Irland liefern aus Seetang jährlich etwa 130 t, Frankreich 50 t Jod.

Salpetersäure und Nitrate.

Natriumsalpeter, Natriumnitrat, Chilisalpeter, Perusalpeter, $NaNO_3$, findet sich in dem mittleren Theile der regenlosen Westküste *(costa seca)* Südamerikas, in der reichlichsten Menge etwa zwischen 18° und 27° s. Br.; die Hauptfundstätten liegen im südlichsten Theile Perus, in der Provinz Tarapaca und in dem pflanzenlosen Küstenstriche Bolivias, der Wüste Atacama in Lagern von 0,25 bis 4 m Dicke. Der Salpeter ist anscheinend aus Seetang entstanden.

Der mittlere Gehalt des zur Verarbeitung kommenden Rohstoffes (Caliche) ist:

bei bester	Qualität	40 bis	50	Proc.	Natronsalpeter
bei mittlerer	„	30 „	40	„	„
bei geringer	„	17 „	30	„	„

Daneben enthält der Caliche, ausser in Wasser unlöslichen erdigen Verunreinigungen, Gesteinstrümmern, Sand und Thon, als Hauptbestandtheil wechselnd 10 bis 60 Proc. Chlornatrium, ausserdem schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsauren Kalk, Magnesiasalze, salpetersaures Kali, ein wenig jodsaures Kali und zuweilen borsaure Salze.

Der Caliche kommt in der Prov. Tarapaca in 0,5 bis 3 m Tiefe unter der Erdoberfläche vor. Die Oberfläche der Salpeterlagen bildet gewöhnlich eine Schichte gypshaltiger Sand (Chuca). Eingebettet in diese obere Schicht finden sich viele lose Krusten und derbe Stücke von grauweisser Farbe, zum grössten Theil aus Anhydrid bestehend. Dieselben zeigen auf der Bruchfläche oft Aehnlichkeit mit Steingutmasse, weshalb man sie Loza (Steinzeug) nennt. Darunter liegt ein felsartiges Conglomerat von Thon, Kies, Feldspath-, Porphyr-, Grünsteintrümmern, verkittet durch schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia und wenig Chlornatrium, Costra genannt. Sie geht nach der Tiefe zu in eine andere über, in welcher neben Sulfaten Chlornatrium und Chlormagnesium vorwiegen und bereits einige Procente Salpeter enthalten sind. Das Aeussere dieser Schicht gleicht einem gefrorenen wasserhaltigen kiesigsteinigen Erdreich, daher Congelo (Zusammengefrorenes). Fehlen im Congelo die stückigen und kiesigen Bestandtheile und bilden feinkörnige Felstrümmer mit Thon und Sand vermischt die in Wasser unlösliche Grundlage der im Uebrigen aus den erwähnten löslichen Salzen bestehenden derben Masse, so heisst dieselbe Banco.

Unter dem Congelo findet sich der Rohsalpeter (Caliche). Seine Färbung wechselt zwischen schneeweiss, schwefelgelb, citrongelb bis orangefarben (durch chromsaures Salz gefärbt), violett, reinblau, auch braun. Ausserdem kommt er graubraun in allen Tönen vor, je nach dem Grade der Verunreinigung mit Erde, Sand, Kies, Thon und Gesteinstrümmern. Unter dem Caliche findet sich ein hellbrauner loser, theils mehliger, theils grandiger Thon, welcher meist mit flimmernden Anhydritkrystallen durchsetzt ist, Coba genannt. Unter derselben kommt erfahrungsmässig kein Salpeter vor. Es ist daher die Coba eine wichtige Schicht für Probebohrarbeiten.

Grosse Abweichungen hiervon finden sich namentlich in den südlicheren Distrikten, wo an einigen Stellen nachweislich höher gelegene ältere Salpeterbildungen durch Wasser theilweise wieder aufgelöst und viele Meilen weit nach tiefer gelegenen Becken geführt worden sind, wo sie sich neuerdings durch Verdampfung ausgeschieden haben. (Salar del Carmen bei Antofagasta.)

In der Oficina Rosario[1]) werden bei einer täglichen Production von etwa 350 t Salpeter, welche eine Ausbeute des Rohmaterials von etwa 40 Proc. geben, im Tagewerk etwa 880 t Rohmaterial durchgesetzt. Dasselbe wird in 5 Brechmaschinen zu Stücken gebrochen, fällt in trichterförmige Wagen mit nach unten sich öffnenden Thüren, in denen es auf Schienenwegen über die zur Laugerei dienenden Kochkessel gefahren und in dieselben entleert wird. Die Kochkessel sind sehr verschieden in Grösse, Form und Einrichtung. Die Oficina Rosario besitzt deren 12 von je 65 cbm Inhalt, die unter sich verbunden arbeiten und in verschiedener Weise gekuppelt werden können; gewöhnlich aber in zwei Systemen von je 6 Abtheilungen arbeiten. Die systematische Laugerei wird im Wesentlichen nach der von Shanks in der Sodafabrikation eingeführten Methode betrieben (S. 469), mit einigen der Natur des Rohstoffes angepassten Abänderungen. Man erzeugt in einer Operation, bei kräftiger Dampfschlangenheizung, gesättigte zur Krystallisation geeignete Lauge (etwa 1,55 spec. Gew. bei 110 bis 120° zeigend), welche nach viertägiger Abkühlung für 1 cbm etwa 550 k krystallisirten Salpeter liefert. Die heisse Lauge fliesst durch Kanäle nach den schmiedeisernen Krystallisirpfannen, deren zu einer täglichen Production von 350 t etwa 230 Stück von je 14 cbm Inhalt erforderlich sind.

1) Ein Modell derselben befand sich 1890 auf der Bremer Ausstellung.

Man lässt die erkaltete Mutterlauge abfliessen und schaufelt nach zwölfstündigem Abtropfen den auskrystallisirten Salpeter auf schräge mit Eisenblech belegte Trockenbühnen, wo er weitere 4 Tage verbleibt, während der Rest der Mutterlauge abtropft. Von den schrägen Trockenbühnen gelangt er in die sogenannte Cancha, den Vorrathsraum mit glatter cementirter Sohle, wo er weitere 14 Tage trocknet und dann in Säcken von etwa 3 hk Inhalt zum Versandt gelangt.

Die aus den Krystallisirpfannen ablaufende Mutterlauge *(Agua vieja)* wird wieder hochgepumpt und tritt nach der Gewinnung des Jods (S. 565) den Kreislauf mit der Auslaugung neuen Rohstoffes aufs Neue an. Die Volumverminderung, welche die Lauge erleidet durch das Auskrystallisiren des Salpeters durch Verdunstung und durch die der Abkühlung entsprechende Contraction wird ausgeglichen durch neue Mengen Lauge, welche man durch Auswaschung der Rückstände gewinnt, sobald letztere keine Lauge von zur Krystallisation geeigneter Stärke mehr liefern *(relaves)*. Es werden bei richtig geleiteter Fabrikation also keine Ueberschüsse von dünnen Laugen erzeugt, welche durch Verdampfung zu concentriren wären. Der hergestellte Salpeter enthält etwa

95,0	Proc.	salpetersaures Natron,
2,0	„	Kochsalz,
0,6	„	Sulfate u. dgl.,
0,1	„	Unlösliches,
2,3	„	Feuchtigkeit.

Lässt man die heisse Lauge vor dem Einlaufen in die Krystallisirpfannen in einem mit Dampfschlange geheizten Klärbehälter $^1/_2$ Stunde oder länger stehen, so senken sich feine suspendirte Kochsalzkrystalle nebst anderen mechanischen Verunreinigungen und man kann dann aus der Lauge ein Product von über 96 Proc. Nitrat und unter 1 Proc. Kochsalzgehalt herstellen, welches zugleich eine schneeweisse Farbe zeigt und namentlich für chemische Zwecke im Handel verlangt wird, während die 95proc. Waare zum allergrössten Theil als Düngemittel in der Landwirthschaft verbraucht wird.

Die Jodfabrik ist im Stande, in 16 Operationen mit je 18 cbm die sämmtliche innerhalb 24 Stunden aus den Krystallisirpfannen ablaufende Mutterlauge zu verarbeiten und das erhaltene Jod zu sublimiren. (Product täglich 500 k sublimirtes Jod.)

Perchlorat haltiger Salpeter ist für Pflanzen schädlich (J. 1898, 360).

Die Salpeterindustrie hat während der letzten Jahre einen ungemein grossartigen Aufschwung genommen, wie man aus folgenden Zahlen ersieht.

Die Gesammtverschiffung von allen Häfen der Westküste Südamerikas betrug

1830	850 t Salpeter
1840	10 250
1850	23 000
1860	61 650
1870	132 450

Die Einfuhr Deutschlands betrug im J. 1870 erst 20000 t, 1899 aber 526 944 t Chilisalpeter im Werthe von 78 Millionen Mark.

Natriumnitrat verwendet man zur Darstellung der Salpetersäure und der Schwefelsäure, zum Einpökeln des Fleisches, zur Fabrikation des Kaliumsalpeters und besonders als Düngemittel. 100 Th. Wasser von 15° lösen 80,6 Th., von 68° 125 Th. Natriumnitrat.

Kaliumsalpeter, Kaliumnitrat, KNO_3, findet sich theils fertig gebildet in der Natur, meist wird er aus Natronsalpeter gewonnen. An den Mauern der Ställe werden häufig Auswitterungen (Mauerfrass, Salpeterfrass) beobachtet, welche zum grössten Theil aus salpetersauren Salzen bestehen. Ebenso findet man diese Auswitterung in Höhlen und auf der Oberfläche des Bodens in Spanien, Ungarn, Aegypten, Turquestan, Ostindien und mehreren Theilen Südamerikas.

In manchen Landstrichen, in welchen, wie z. B. in den Pusten Ungarns, der Salpeter auswittert, laugt man die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter) mit Wasser aus, verdampft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Der vom Ganges abgesetzte Schlamm enthält nach dem Lagern etwa 8 Proc. salpetersaures Kalium und 4 Proc. salpetersaures Calcium. Der Boden wird ausgelaugt, die Lösung abgedampft.

Den Salpeterbildungsprocess der Natur ahmt man in den Salpeterplantagen künstlich nach, in denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen sucht. Man wählt Erde, welche reich ist an Calciumcarbonat, und als Stickstofflieferer: Dünger,

thierische Abfälle aller Art aus Schlachthäusern und Wasenmeistereien, Rückstände aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen u. dgl.; man schichtet auch nicht selten die frischen thierischen Abfälle mit Pflanzen, namentlich mit solchen, welche, wie Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter u. dgl., Salpeter enthalten, und begiesst die Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche. Aus dem Gemenge, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reissig durchflicht, um der Luft möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geeigneten festgeschlagenen Lehmboden Haufen von 2 bis 2,5 m Höhe. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, lässt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine 6 bis 10 cm dicke Rinde, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarwirkung die Lauge an die Oberfläche zieht. Die Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt oder ganz abgetragen und neu aufgebaut wird. — In der Schweiz gewinnt man in einigen Cantonen Salpeter in den Ställen, welche an Bergabhängen liegen. Unter dem Stalle wird eine Grube von 0,6 bis 1 m Tiefe gegraben; diese füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Nach 2 bis 3 Jahren nehmen die Salpetersieder die Bodenbretter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen mit Wasser aus. Diese Verfahren haben nur noch locale Bedeutung.

Jetzt stellt man Kaliumsalpeter mittels Natriumsalpeter dar. Meist wird das Natriumnitrat mit Chlorkalium zerlegt:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3,$$

da die Zersetzung beider Salze schnell und vollständig ist, das ausfallende Kochsalz leicht von allem anhängenden Salpeter befreit werden kann, ebenso auch die Reinigung des Salpeters vom Kochsalz einfach und vollständig ist. In einem gusseisernen Kessel von etwa 40 hl Inhalt werden äquivalente Mengen von Perusalpeter und Chlorkalium aufgelöst, genau nach der Procentigkeit der jedesmal vorliegenden Handelswaare berechnet. Zuerst wird das Chlorkalium für sich aufgelöst, bis die Lösung 1,20 bis 1,21 (heiss gemessen) zeigt; dann wird der Natronsalpeter zugesetzt und nun so lange gefeuert, bis die Flüssigkeit 1,50 zeigt; das sich fortwährend ausscheidende Chlornatrium wird, sowie es sich bildet, herausgekrückt und auf einer schiefen Ebene so ablaufen gelassen, dass die Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst. Es wird dann noch gewaschen, bis es höchstens 0,5 Proc. Salpeter enthält; auch die Waschwässer werden in den Kessel gegeben. Wenn die Lauge in dem Kessel auf 1,50 gekommen ist, lässt man sie kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Salz allen Schmutz mit sich reisst, und lässt dann die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen laufen. Die Krystallisirgefässe sind ganz flach, so dass schon nach 24 Stunden die Krystallisation vollständig ist; durch gelegentliches Umrühren erreicht man es, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz fallen. Die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen. Dann übergiesst man die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt werden, und lässt dies 7 bis 8 Stunden stehen; hierauf zieht man es ab und überlässt die Krystalle über Nacht dem Abtropfen; am nächsten Tage wiederholt man dasselbe Verfahren noch einmal. Natürlich kann man die Waschungen, wenn nöthig, beliebig oft fortsetzen; aber ein hinreichender Grad der Reinheit wird meist schon nach dem zweiten Male erreicht sein. Die erste Mutterlauge, sowie alle Waschwässer kehren in den ursprünglichen Auflösekessel zurück. — Perchlorat geht aus dem Natronsalpeter leicht in den Kalisalpeter über.

Anwendung. Das Kaliumnitrat wird namentlich zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers angewendet. Der schwarze Fluss (Salpeter mit Weinstein) wurde benutzt, wenn Metalle umgeschmolzen werden sollen.

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natrium, $NaNO_2$, wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei hergestellt:

$$NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2.$$

Der Salpeter wird in Kesseln zum Schmelzen gebracht. Sobald derselbe genügend heiss ist, wird Blei in kleinen Posten von 5 bis 10 k mit der Vorsicht eingetragen, erst

dann einen neuen Zusatz zu geben, wenn unter fortwährendem Rühren der vorherige in Oxyd übergegangen ist. Sammelt sich nämlich eine zu grosse Menge von geschmolzenem Blei in der Schmelze an, so steigert sich bei Eintritt einer geringen Temperaturerhöhung die Reaction in dem Grade, dass ein Durchschmelzen des Kessels schwer zu vermeiden ist. Bei normalem Arbeiten (450 bis 500°) gelingt es, durchschnittlich 90 bis 93 Proc. des Salpeters in Nitrit zu verwandeln. Einige Procente unzersetzten Salpeters bleiben stets zurück, ebenso bilden sich stets einige Procente einer Verbindung von Bleioxyd mit Aetznatron, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Man kann für Tag und Kessel 3 Schmelzen vornehmen, also mit einer Anlage von 4 Kesseln täglich 1200 k Salpeter in Nitrit verwandeln (J. 1891, 400).

Man lässt die fertige Schmelze in kaltes Wasser fliessen. Die Lösung enthält dann Natriumnitrit, unzersetzten Salpeter, Aetznatron, welches Bleioxyd gelöst hält, sowie die löslichen Verunreinigungen des Chilisalpeters, d. h. Chlornatrium u. dgl. Das Unlösliche besteht aus Bleioxyd, etwas Blei, welches der Oxydation entgangen ist, und etwas Bleisuperoxyd. Die Lösung wird zuerst mit Salpetersäure, welche auf 6 bis 8° Bé. verdünnt ist (oder verdünnter Schwefelsäure oder Bleinitratlösung u. dgl.), vollständig neutralisirt, wobei das in Lösung gehaltene Blei zum grössten Theile ausfällt. Die neutralisirte Lauge wird von dem Unlöslichen getrennt und in eisernen Pfannen mittels Dampfschlangen bis auf 42 bis 45° Bé. (heiss gemessen) eingedampft. Die Laugen werden dann zur Krystallisation in eiserne Krystallisirschalen abgelassen, die Krystalle wieder gelöst, falls sie noch nicht rein genug sein sollten, oder geschleudert, gewaschen, getrocknet und verpackt. Die Mutterlaugen geben durch wiederholtes Eindampfen und Krystallisirenlassen eine zweite, dritte und vierte Krystallisation von geringerem Gehalte, welche wieder in reineren Laugen aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen. Die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge wird schliesslich zur Trockne eingedampft und der Rückstand statt frischen Salpeters bei der Herstellung der Schmelzen mit verwendet.

Zur Herstellung von Alkalinitrit werden nach Balzer (J. 1897) in einer dickwandigen gusseisernen Schale 500 k Natronsalpeter und 500 k Aetznatron geschmolzen. In die Schmelze trägt man unter stetem Umrühren 225 k fein gepulvertes Gusseisen ein und lässt die Schmelze unter stetem Umrühren 5 bis 6 Stunden gehen.

Nach Angabe der Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall (J. 1898) werden etwa 10 Th. salpetersaures Natron (oder Kali) und 11,5 Th. Aetznatron (oder Kali) von 90 Proc. in wenig Wasser zu einer concentrirten Flüssigkeit gelöst, zu der Lösung werden unter fortwährendem Umrühren 2,25 Th. Pyrit in gepulverter Form gegeben, dann eingedampft bis zur vollständigen Entfernung des Wassers und eintretender Schmelzung.

Nach Elsbach und Pollini (J. 1898) reducirt Zinkblende, allmählich in ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von Salpeter und Aetznatron im Verhältniss von 34 zu 8 eingetragen, den Salpeter quantitativ zu Natriumnitrit, während sie selbst in Zinkoxyd übergeht.

Nach Angabe der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer (J. 1898) werden 1850 k Natronsalpeter mit etwa 2500 k Eisenoxydul gemischt und erhitzt. Bei genügend hoher Temperatur tritt Braunfärbung der Mischung und eine Reaction wesentlich im Sinne der folgenden Gleichung ein:

$$NaNO_3 + 3FeO = Fe_3O_4 + NaNO_2.$$

Nach Goldschmidt (J. 1895) werden die Nitrate mit Formiaten geschmolzen, oder man lässt die zur Herstellung dieses zu verwendenden Reactionsstoffe, Kohlenoxyd und Base, mit dem auf Nitrit zu verarbeitenden Nitrat in der Wärme zusammenwirken und erhält alsdann Nitrit in glatt verlaufender Reaction mit grösster Ausbeute, etwa folgender Gleichung entsprechend:

$$NaNO_3 + 2NaOH + CO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Paul will mit Schwefel schmelzen (J. 1896), Jacobsen mit Metallcarbiden (J. 1896), Knop mit Koks (J. 1897), Thibault kohlenoxydhaltige Gase einführen (J. 1898).

Zur Darstellung von Nitriten will Mehner (J. 1896) Sauerstoffverbindungen solcher Elemente, welche, wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadium u. s. w., bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, mit Kohle bez. Koks gemengt, unter gleichzeitiger

Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder eines elementaren, Stickstoff enthaltenden geeigneten Gasgemenges der Hitze des elektrischen Ofens aussetzen. Hierbei reducirt sich die Sauerstoffverbindung zu Bor, Silicium, Magnesium u. s. w. und treten diese mit dem Stickstoff zum Nitrit zusammen. Letzteres wird dem Ofen an geeigneter Stelle unterhalb der Zone der Elektroden entnommen (?).

Natriumnitrit wird in grossen Mengen zur Herstellung von Azoverbindungen verwendet.

Salpetersäure. Die Salpetersäure wird durch Zersetzen von Natriumsalpeter mittels Schwefelsäure erhalten:

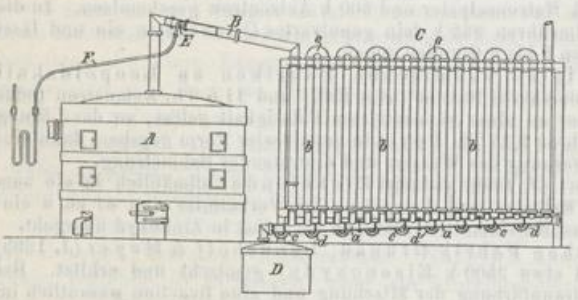
$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Zur Salpetersäureentwickelung dienen gusseiserne Kessel von Cylinder- oder Retortenform.

Um aus gewöhnlichem Natronsalpeter und roher Schwefelsäure sofort gereinigte Salpetersäure zu erhalten, wird von der Chemischen Fabrik Griesheim zwischen dem Entwickler und einem beliebigen Rückflusskühler ein Sammelgefäss angebracht, in welches alle im Rückflusskühler verflüssigte Säure in möglichst heissem Zustande zurückfliesst und in diesem Zustande erhalten wird. Der Rückflusskühler muss derart wirken, dass aus demselben nur die niederen Stickstoffoxyde und Halogenverbindungen möglichst frei von Salpetersäure entweichen. Erstere werden auf bekannte Weise durch Wasser absorbirt. Um gereinigte concentrirte Säure zu gewinnen, ist die Säure im Sammelgefäss auf einer Temperatur von ungefähr 80° zu erhalten; durch Einleiten von Luft oder anderen Gasen in die Säure des Sammelgefässes wird die Gewinnung des reinen Products selbst bei Temperaturen unter 80° ermöglicht und die Arbeit hierdurch wesentlich vereinfacht.

Zur Herstellung von Salpetersäure werden nach Guttmann und Rohrmann (J. 1892 u. 1894) die in üblicher Weise im Destillationsgefäss *A* (Fig. 500) erzeugten Salpetersäuredämpfe durch das Rohr *B* zu einer Condensationsvorrichtung *C* geführt, welche aus einem geneigt liegenden Hauptrohr *a* und senkrecht stehenden, in das Hauptrohr einmündenden Rohren *b* bestehen kann. Das Rohr *a* ist durch Querwände *c* in viele Kammern getheilt; in jede Kammer führen zwei der Rohre *b*, während auf der unteren Seite des Rohres *a* je zwei benachbarte Kammern durch Knie- oder Bogenrohre *d* mit einander verbunden sind.

Fig. 500.

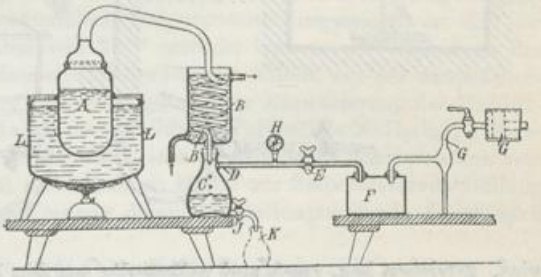


Die oberen Enden je zweier benachbarter, zwei verschiedenen Kammern angehöriger Rohre *b* stehen durch Bogenrohre *e* mit einander in Verbindung, bis auf die beiden Zu- und Abführungsrohre an den Enden des Apparatensystems. Die Gase werden von der einen Kammer zur nächstfolgenden durch die Rohre *b* übergeführt und hierbei erfolgt eine Condensation in den Rohren *b*. Die Condensationsflüssigkeit sammelt sich in den Kammern an und fliesst von der einen durch die Rohrstücke *d* in die andere Kammer und schliesslich in das Sammelgefäss *D*. Weil die Rohrstücke *d* mit Condensationsflüssigkeit gefüllt sind, können die Gase nicht direct durch das Kammerrohr strömen, sondern müssen die Rohre *b* durchziehen. Bevor nun die in der Entwickelungsretorte *A* erzeugten Gase sich in dem Apparat *C* condensiren,

wird in sie ein Luftstrom eingeführt. Hierzu lässt sich ein Gebläse benutzen, bestehend aus einem Hohlkörper *E*, welcher in das Leitungsrohr *B* eingeschaltet ist. Durch den Hohlkörper wird Luft in das Leitungsrohr eingeblasen, die gasförmige Säure also gleich nach ihrer Entstehung mit Luft vermischt. Damit auch die Gase innerhalb der Retorte *A* immer mit Luft in Berührung sind, wird die Retorte mit einer Oeffnung versehen, durch welche beständig frische Luft in dem Maasse nachgesaugt wird, als das Luftgebläse Luft aus der Retorte heraussaugt. Es wird durch das Lufteinblasen auch erreicht, dass die sich bildenden Halogenverbindungen durch den Luftstrom weg vom Condensationsapparat zu einem Behälter getrieben werden, der hinter dem Condensationsapparat zum Auffangen der letzten Gasspuren angeordnet ist. Die in das Gebläse einströmende Luft kann entweder kalt sein oder besser erwärmt werden, indem die sie zuführende Rohrschlange *F* erhitzt wird. (Vgl. J. 1890, 511; 1891, 393.)

Zur Herstellung reiner concentrirter Salpetersäure empfiehlt Valentiner (J. 1892) die Vorrichtung Fig. 501, welche die Zersetzung von getrocknetem Salpeter mit Schwefelsäure von 66° B. im luftleeren Raum auszuführen gestattet. In der Retorte *A* wird die Zersetzung vorgenommen; diese Retorte ist luftdicht mit dem Kühler *B* verbunden und dieser luftdicht an die Vorlage *C* angeschlossen. Letztere hat seitwärts einen Stutzen *D*, der einer Woulff'schen Flasche *F* angefügt ist. An dieser Verbindung befindet sich ein Dreiweghahn *E*. Die Woulff'sche Flasche steht mit einer Luftpumpe *G* in Verbindung. Auf dem Stutzen vor dem Dreiweghahn befindet sich ein Manometer *H*. Nachdem durch die Luftpumpe alle Luft aus dem Apparat entfernt worden ist, fängt die Zersetzung des Salpeters an, und die Säure destillirt in die Vorlage. Die Operation wird durch Wärmezufuhr unterstützt, indem man den Kolben *A* auf dem Wasserbade *L* erwärmt. Die auf diese Weise gewonnene Salpetersäure, welche durch den Hahn *J* in das Versandtgefäss *K* gelangt, ist wasserhell und frei von Untersalpetersäure, Salpetrigsäure, Chlor und Wasser, stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und hat 1,53 spec. Gewicht bei 15°. — Auch für die Verarbeitung von Abfallsäuren soll sich das Verfahren eignen (J. 1896, 406).

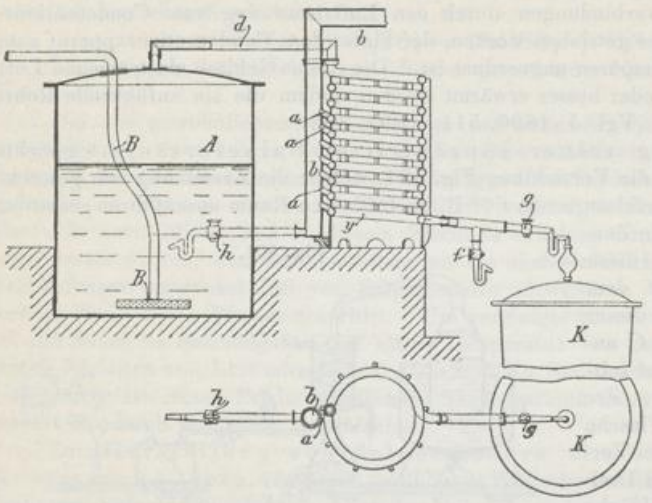
Fig. 501.



Nach Franke (J. 1896 u. 1897) eignet sich das Valentiner'sche Verfahren besonders zur Darstellung hochprocentiger, wasserheller und stickstoffsäurefreier Säure, wie sie von den Sprengstofffabriken verlangt wird. Bei einer Beschickung mit 1000 k Salpeter von 96 Proc. $NaNO_3$ und 2,5 Proc. H_2O würden mit 1000 k Schwefelsäure von 94 Proc. Monohydrat theoretisch erhalten werden 796,5 k Salpetersäure von 47,3° Bé. (89,3 Proc. HNO_3), bei einer Beschickung von 1000 k 96proc. Salpeter, dessen Wassergehalt vorher durch Trocknen entfernt worden ist, 771,5 k Salpetersäure von 47,9° Bé. (92,2 Proc. HNO_3). In der Praxis kann man bei guter Condensation eine sehr nahe kommende Ausbeute erlangen, nur hat man mit einem sehr lästigen Schäumen und einer stärkeren Bildung von N_2O_4 zu rechnen, letztere hervorgerufen dadurch, dass die conc. Schwefelsäure nicht sofort die Gesammtmenge des Salpeters zu durchdringen vermag und nicht sofort vollständig an Natrium gebunden wird und daher bei der hohen Reactionstemperatur theilweise zersetzend auf die schon gebildete Salpetersäure einwirkt. Beide Uebelstände kann man vermeiden durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure, wodurch freilich der Monohydratgehalt der Salpetersäure etwas herabgedrückt wird; ausserdem wird das Schäumen auch durch Einbringen von flüssiger Salpetersäure in die Retorte meist verhindert.

Zur Darstellung von halogen- und nitrosefreier Salpetersäure wird nach Dieterle und Rohrmann (J. 1896) während der Destillation durch den Inhalt des Apparates Luft geleitet. Die verwendeten Thonkühler (Fig. 502) unterscheiden sich von anderen bekannten Kühlschlangen dadurch, dass eine seitlich oder in der Mitte der Kühlschlange stehende Röhre *b* durch Röhrchen *a* mit je einer Kühlrohrwindung verbunden ist und in ein mit einem Syphonhahn versehenes Reservoir ausläuft. Durch diese Construction des Kühlers wird bezweckt, dass die aus dem Entwickelungsgefäss *A* durch das Rohr *d* in den Apparat eintretende, die verunreinigenden Gase mitführende Luft, welche mittels des Rohres *B* direct in das Gemisch im Entwickelungsgefäss geblasen worden ist, aus dem Kühlrohr durch die Röhrchen *a* nach dem Rohre *b*, dem hier die Bezeichnung „Entgasungskanal" gegeben wird, getrieben bez. rasch und vollständig aus den Kühlröhren abgeführt wird. Damit sich die Condensation der Salpetersäure zunächst ungestört vollziehen kann, was in den obersten 3 bis 4 Windungen des Apparates geschieht, sind dieselben von einer Verbindung vermittels Kanalröhrchen mit dem Entgasungskanal *b* ausgeschlossen. Auf diese Weise wird erzielt, dass eine halogen- und nitrosenfreie Salpetersäure aus dem Kühler gewonnen wird und in dieser Beschaffenheit in die Vorlage gelangt. — Da die höchst concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich grosse Tension besitzt, so ist nicht zu vermeiden, dass gleich zu Anfang des Einleitens von Luft in den Inhalt des Entwickelungsgefässes, bevor noch die vollständige Entchlorung und Bleichung stattgefunden hat, geringe Mengen Salpetersäure in den Kühler mitgerissen werden, die noch schwach gefärbt sind und auch eine geringe Chlorreaction aufweisen. Um diesen Vorlauf für sich aufzufangen, ist zwischen Kühler und der Vorlage ein Zweiwegrohr mit eingeschliffenen Syphonhähnen *f* und *g* angebracht. Durch den Syphonhahn *f* wird der Vorlauf aufgefangen bez. abgelassen. Nach Beendigung des Vorlaufes wird Hahn *f* geschlossen und Hahn *g* geöffnet, worauf die eigentliche Destillation ihren Anfang nimmt. Der besonders aufgefangene Vorlauf gelangt zur nächsten Destillation wieder behufs Reinigung in den Destillirkessel.

Fig. 502.



Nach Skoglund (J. 1899) erfolgt die Condensation staffelweise, indem die Dämpfe in einen Thurm geleitet werden. Das Condensat lässt man in dünner Schicht über die säurebeständige Masse im Gegenstrom zu den emporsteigenden Dämpfen herabrieseln und erhält hierbei die Hitze im Thurm auf einer zum Verflüchtigen der unreinen Beimengungen genügend hohen Temperatur. Aehnlichen Vorschlag hatte schon der Verein chemischer Fabriken gemacht (J. 1896).

Nach Angabe der chemischen Fabrik Rhenania (J. 1899) wird das nach dem gewöhnlichen Verfahren in den Gusskesseln zurückbleibende geschmolzene saure schwefelsaure Natrium (Bisulfat) unmittelbar nach beendigter Salpetersäuredestillation mit der zur Bildung von $NaHSO_4 . H_2SO_4$ berechneten Menge 60grädiger Schwefelsäure gemischt; durch die hohe Temperatur der Schmelze (etwa 250°), unterstützt durch die Wärmeentwickelung bei Bildung von $NaH_3(SO_4)_2$, wird der grösste Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers verdampft und der Rest durch weiteres Erhitzen ausgetrieben, wobei die Temperatur abermals auf 250 bis 260° gesteigert werden muss. Sobald diese Temperatur erreicht ist und keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wird die Feuerung unterbrochen und der zur Rückbildung von $NaHSO_4$ nöthige Salpeter eingetragen. Zweckmässig geschieht dies ununterbrochen auf mechanische Weise unter Umrühren der mit sinkender Temperatur steif werdenden Masse. Es destillirt in gleichmässigem Strome eine schwach gelb gefärbte Salpetersäure über mit einem Durchschnittsgehalt von 95 Proc. HNO_3. Die Destillation erfolgt durch das heisse Polysulfat ohne weitere äussere Wärmezufuhr nach Maassgabe des zugeführten Salpeters sofort und vollkommen, die Feuerung wird nur unterhalten, um die Schmelze flüssig zu erhalten. Gegen Ende der Salpetereinführung, wenn fast alles Polysulfat in Bisulfat umgewandelt ist, wird wieder stärker erhitzt, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist und die Schmelze die anfängliche Temperatur von 250° erreicht hat. — Es wird dann der Kesselinhalt, welcher nunmehr die doppelte Menge Bisulfat enthält, mit der entsprechenden Menge 60grädiger Schwefelsäure vermischt. Nach der Entwässerung des Bisulfat-Schwefelsäuregemisches wird die Hälfte des gebildeten Polysulfats $NaH_3(SO_4)_2$ abgezogen und u. U. zu anderen Fabrikationen als Ersatz für 66grädige Schwefelsäure verwendet, während mit der im Kessel verbleibenden Hälfte zur Salpetersäuredarstellung wie vorher verfahren wird. — Der Vorgang dieser Darstellungsmethode findet nach folgenden Gleichungen statt:

$$1.\quad NaHSO_4 + H_2SO_4 . x H_2O = NaH_3(SO_4)_2 + x H_2O.$$

$$2.\quad NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = 2NaHSO_4 + HNO_3.$$

Prentice (J. 1895) will Natriumnitrat mit Schwefelsäure gemischt ununterbrochen in den Destillirapparat einführen.

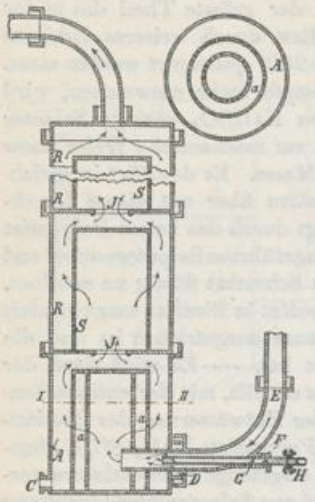
Darling (J. 1895) will geschmolzenes Natriumnitrat elektrolytisch in Salpetersäure und Natrium zerlegen (?).

Die Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff geschieht nach Siemens & Halske (J. 1896) mittels dunkler elektrischer Entladung. Eine praktisch verwerthbare Ausbeute soll man erhalten, wenn man die Luft oder das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff mit Ammoniakgas vermischt und diese Mischung der dunklen elektrischen Entladung aussetzt; dann schlägt sich festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder, und zwar in bedeutend grösserer Menge als bei den bereits bekannten Versuchen. Wichtig ist hierbei, dass sowohl die Luft als das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet sind. Man kann auf diese Weise, wenn man die Mischung richtig wählt, sämmtliches Ammoniakgas in Ammoniumnitrat verwandeln.

Zur Herstellung von Salpetersäure durch Oxydation und Verdichtung niederer Stickstoffoxyde verwendet Rohrmann einen thönernen Colonnenapparat, dessen unterer Theil *A* (Fig. 503 S. 576) einen gelochten umgestülpten Becher *a* enthält. Am Fussende befindet sich der Auslaufstutzen *C*, auf der anderen Seite der Rohrstutzen *D*, welcher die Rohrleitung *E* aufnimmt, durch welche die auf beliebige Art entwickelten Stickoxydgase geführt werden. Am Rohr *E* sitzt der Stutzen *F*, durch welchen ein Rohr *G* eintritt, welches an seinem aussen verbleibenden Ende das für die Einführung von Dampf und Luft bestimmte Strahlgebläse *H* aufnimmt. Ueber dem Becher *A* thürmen sich colonnenförmig die Becher *R* auf. Dieselben besitzen eine grössere Oeffnung *J* im Boden mit einer am unteren Rand befindlichen Wulst. Ueber diesen Oeffnungen *J* steht der umgestülpte Becher *S*, dessen Seitenwand siebartig durch-

löchert ist. In die zwischen den einzelnen Colonnen eingeschalteten Thonrohrleitungen wird eine durchbrochene, mit Glasscheiben versehene und verkittete Laterne eingesetzt. Die Luftzutrittsöffnungen am Strahlgebläse sind stellbar. — Auf dem Wege durch diesen Colonnenaufbau wird naturgemäss die Umsetzung der niederen Stickstoffoxyde zu Salpetersäure und deren Condensation bewirkt. Begünstigt wird diese Umsetzung durch die vollkommene Mengung der Oxyde mit Wasserdampf und Luft, wie sie durch die Anordnung der Einsatzbecher bewerkstelligt wird. —

Fig. 503.



Salpetersäure von	1,52	siedet bei		86°
„ „	1,50	„	„	99°
„ „	1,45	„	„	115°
„ „	1,42	„	„	123°
„ „	1,40	„	„	119°
„ „	1,35	„	„	117°
„ „	1,30	„	„	113°
„ „	1,20	„	„	108°
„ „	1,15	„	„	104°

Rauchende Salpetersäure. Wenn man bei Darstellung der Salpetersäure auf 2 Mol. Natriumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure verwendet, so erhält man als Destillat eine rothgelbe Flüssigkeit, aus einer gesättigten Lösung von Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) in weisser rauchender Salpetersäure bestehend. Die Flüssigkeit führt den Namen rothe rauchende Salpetersäure.

Nimmt man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Natriumnitrat, so destillirt bei einer Temperatur von etwa 130 bis 135° Salpetersäure (fast farblos) über. Hört das Uebergehen der Salpetersäure auf, so befindet sich in der Retorte Natriumbisulfat und die Hälfte des Natriumnitrates im unzersetzten Zustande:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4 + NaNO_3.$$

Erhitzt man nun den Rückstand auf eine höhere Temperatur, so entsteht neutrales Natriumsulfat und Salpetersäure, welche letztere aber in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerlegt wird:

$$2NaHSO_4 + 2NaNO_3 = 2Na_2SO_4 + 2NO_2 + H_2O + O.$$

Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure verdichten sich in der früher überdestillirten Salpetersäure und führen dieselbe in rothe rauchende Salpetersäure über. Man kann demnach diese Säure darstellen, indem man Natriumbisulfat und Natriumnitrat in den angegebenen Verhältnissen mengt und erhitzt und die sich entwickelnden untersalpetersauren Dämpfe in vorgeschlagener Salpetersäure auffängt.

Die rauchende Salpetersäure ist gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus, hat ein Vol.-Gewicht von 1,552 und erstarrt bei —49° zu einer rothbraunen Masse. Sie dient als besonders kräftiges Oxydationsmittel.

Zum Zwecke der Darstellung von rauchender Salpetersäure setzt man bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure einen Stoff zu, welcher zersetzend auf sie einwirkt. Früher wendete man hierzu Schwefel an, gegenwärtig Stärkemehl. Nach Brunner's Vorschrift wird ein Gemenge von 100 Th. Salpeter mit 3,5 Th. Stärke in einer Retorte mit 100 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen. Die Destillation beginnt gewöhnlich schon ohne Erwärmung. Durch schwaches Erhitzen wird sie beendigt. 100 Th. Kaliumnitrat liefern auf diese Weise ungefähr 60 Th. stark roth gefärbte rauchende Salpetersäure. Es ist anzurathen, die Retorte nur bis zu $^1/_3$ anzufüllen. —

Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°) nach Lunge und Rey (J. 1891).

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	100 Gew.-Theile enthalten		1 *l* enthält k	
		N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3
1,010	1,4	1,62	1,90	0,016	0,019
1,020	2,7	3,17	3,70	0,033	0,038
1,030	4,1	4,71	5,50	0,049	0,057
1,040	5,4	6,22	7,26	0,064	0,075
1,050	6,7	7,71	9,99	0,081	0,094
1,060	8,0	8,15	10,68	0,097	0,113
1,070	9,4	10,57	12,33	0,113	0,132
1,080	10,6	11,96	13,95	0,129	0,151
1,090	11,9	13,31	15,53	0,145	0,169
1,100	13,0	14,67	17,11	0,161	0,188
1,110	14,2	16,00	18,67	0,177	0,207
1,120	15,4	17,34	20,23	0,195	0,227
1,130	16,5	18,66	21,77	0,211	0,246
1,140	17,7	19,98	23,31	0,228	0,266
1,150	18,8	21,29	24,84	0,245	0,286
1,160	19,8	22,60	26,36	0,262	0,306
1,170	20,9	23,90	27,88	0,279	0,326
1,180	22,0	25,18	29,38	0,297	0,347
1,190	23,0	26,47	30,88	0,315	0,367
1,200	24,0	27,74	32,36	0,333	0,388
1,210	25,0	28,99	33,82	0,351	0,409
1,220	26,0	30,24	35,28	0,369	0,430
1,230	26,9	31,53	36,78	0,387	0,452
1,240	27,9	32,82	38,29	0,407	0,475
1,250	28,8	34,13	39,82	0,427	0,498
1,260	29,7	35,44	41,34	0,447	0,521
1,270	30,6	36,75	42,87	0,467	0,544
1,280	31,5	38,07	44,41	0,487	0,568
1,290	32,4	39,39	45,95	0,508	0,593
1,300	33,3	40,71	47,49	0,529	0,617
1,310	34,2	42,06	49,07	0,551	0,643
1,320	35,0	43,47	50,71	0,573	0,669
1,330	35,8	44,89	52,37	0,597	0,697
1,340	36,6	46,35	54,07	0,621	0,725
1,350	37,4	47,82	55,79	0,645	0,753
1,360	38,2	49,35	57,57	0,671	0,783
1,370	39,0	50,91	59,39	0,698	0,814
1,380	39,8	52,52	61,27	0,725	0,846
1,390	40,5	54,20	63,23	0,753	0,879
1,400	41,2	55,97	65,30	0,783	0,914
1,410	42,0	57,86	67,50	0,816	0,952
1,420	42,7	59,83	69,80	0,849	0,991
1,430	43,4	61,86	72,17	0,885	1,032
1,440	44,1	64,01	74,68	0,921	1,075
1,450	44,8	66,24	77,28	0,961	1,121
1,460	45,4	68,56	79,98	1,001	1,168
1,470	46,1	71,06	82,90	1,045	1,219
1,480	46,8	73,76	86,05	1,092	1,274
1,490	47,4	76,80	89,60	1,144	1,335
1,500	48,1	80,65	94,09	1,210	1,411
1,505	48,4	82,63	96,39	1,244	1,451
1,510	48,7	84,09	98,10	1,270	1,481
1,515	49,0	84,92	99,07	1,287	1,501
1,520	49,4	85,44	99,67	1,299	1,515

Es ist sehr zu beachten, dass rauchende Salpetersäure, ja selbst Salpetersäure von 30° B. beim Zusammentreffen mit trockenem Verpackungsmaterial Veranlassung zur Selbstentzündung geben kann. Die bei Bränden von Salpetersäurevorräthen entwickelten Untersalpetersäuredämpfe sind ausserordentlich giftig (J. 1897, 472; 1898, 364). — Unfallverhütungsvorschriften (J. 1899, 411). Die Salpetersäure darf also nur auf Plätzen gelagert werden, wo keine sie zu Untersalpetersäure reducirende Substanzen, also kein Holz, kein Sägemehl, kein Kohlenstaub, keine Kohle oder Kohlenasche und keine Metalle sich befinden. Es ist ferner zu beachten, dass nicht zu viele Flaschen zusammenstehen, und dass, wenn Ballons brechen, diese Säure sich in einen Graben ergiessen kann und nicht auf oder unter die andern Ballons fliesst; selbstverständlich muss versucht werden, die Verpackung für die Salpetersäure unverbrennlich zu machen. Kieselguhr wird voraussichtlich zu theuer sein; es sollen aber Versuche gemacht werden, um zu sehen, ob hier nicht Abhilfe geschaffen werden kann. Was jedoch unbedingt vorgeschrieben werden muss, ist Folgendes: Die Stöpsel der Salpetersäureflaschen müssen sofort nach dem Transport gelüftet werden und das Stroh der Körbe ist, bevor die Flaschen transportirt werden, so mit Wasser zu begiessen, dass das Verpackungsmaterial durch und durch nass wird. Schliesslich ist den Arbeitern vorzuschreiben, dass, wenn trotzdem Salpetersäureflaschen brechen oder in Brand gerathen, sich die Arbeiter niemals den rothen Dämpfen aussetzen, sondern durch Anschrauben eines Hydranten die Salpetersäure aus weiter Entfernung mit Wasser zu verdünnen suchen. Alle anderen Löschmethoden, Aufwerfen von Sand, Erde oder gar Sägespänen sind nutzlos und als äusserst gefährlich zu verbieten.

Anwendung der Salpetersäure, zum Nitriren organischer Stoffe (Nitrobenzol oder Mirbanöl, Nitrotoluol, Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure u. s. w.). Höchst concentrirte Salpetersäure kann mit Blei und Eisen zusammengebracht werden, ohne dass diese gelöst werden. Eiweissähnliche Stoffe (Haut, Wolle, Seide, Horn, Federn) werden durch starke Salpetersäure gelb gefärbt, daher ihre Anwendung zum Gelbfärben der Seide u. dgl. Längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Stoffe führt ihre Zerstörung herbei. Cellulose, Stärke, Saccharose u. dgl. werden durch die Einwirkung von Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure zerstört. Kurze Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure führt Stärkemehl in Dextrin, concentrirte Salpetersäure führt es in das explosive Xyloïdin über. Ein Hauptverbrauch der Salpetersäure ist der zur Fabrikation der Schwefelsäure. Sie findet ferner in der Metallverarbeitung mannigfache Anwendung, so u. A. um Stahl und Kupfer zu ätzen, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronze, zum Färben des Goldes, zur Bereitung der unter dem Namen Rouille zum Schwarzfärben der Seide angewendeten Eisenbeize (in Lyon allein verbraucht man von dieser Beize täglich gegen 10 t), in der Theerfarbenindustrie (s. d.), zur Darstellung der Schiessbaumwolle, des Knallquecksilbers, des Nitroglycerins, mancher Metallsalze u. dgl.

Sprengstoffe [1]).

Schiesspulver [2]). Das gewöhnliche Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von Kaliumsalpeter, Schwefel und Kohle.

Die zur Pulverfabrikation [3]) dienenden Stoffe müssen möglichst rein sein, der Salpeter darf keine Chloride (J. 1887) oder Perchlorat (J. 1897), der Schwefel keine Schwefligsäure enthalten; man wendet deshalb nie Schwefelblumen, sondern stets Stangenschwefel an. Im Allgemeinen ist diejenige Kohle zur Schiesspulver-

1) Vgl. besonders O. Guttmann: Die Industrie der Explosivstoffe (Braunschweig, 1895). — S. v. Romocki: Geschichte der Sprengstoffchemie (Berlin, 1895).

2) Geschichte. Bis ins Mittelalter war der Salpeter und damit das eigentliche Schiesspulver in Europa unbekannt. Salpeter wurde zuerst in China gegen Mitte des 12. Jahrhunderts bekannt. Erst Raymund Lull (1235—1315) erwähnt in Europa den Salpeter, Grächus zu Constantinopel beschreibt 1250 das „fliegende Feuer“ aus 6 Th. Salpeter, 2 Th. Kohle und 1 Th. Schwefel. Im westlichen Europa wird das Schiesspulver zuerst von Roger Bacon (1265) und Albertus Magnus erwähnt. — Berthold Schwarz (richtig: Bertholdus niger), ein Alchemist in Freiburg i. B., hat nicht das Pulver erfunden, welches vielmehr sich allmählich aus dem sog. griechischen Feuer entwickelte, wohl aber etwa Mitte des 13. Jahrhunderts die erste Feuerwaffe. Pulverfabriken waren bereits 1340 in Augsburg, 1348 in Spandau.

3) Upmann: Das Schiesspulver (Braunschweig, 1874). — Sicherheitsvorschriften: J. 1891, 445; 1892, 277; 1893, 432; 1899, 478.

bereitung am tauglichsten, welche am leichtesten sich entzündet, am schnellsten verbrennt und dabei die geringste Menge Asche hinterlässt. In dem grössten Theile von Deutschland, Frankreich und Belgien verkohlt man hauptsächlich Faulbaumholz (*Prunus Padus*), aber auch Holz der Pappel, Linde, Weisserle, Weide, Rosskastanie, in England schwarze Korneliuskirsche und Erle, in Italien Hanf, in Spanien Hanf, Flachs, Weinreben, Weiden, Oleander und Taxus, in Oesterreich Faulbaum, Haselstrauch oder Erle. Wenn bei der Verkohlung des Holzes die möglichst niedrige Temperatur angewendet worden ist, so erhält man eine röthlichbraune Kohle, die Rothkohle (vgl. S. 11).

Die Mischungsverhältnisse für Kriegspulver sind beispielsweise:

	Deutsches Reich	Russland	England	Frankreich
Salpeter	74	75	75	74
Schwefel	10	10	10	10,5
Kohle	16	15	15	15,5

Das Zerkleinern der Kohle und des Schwefels mit Hilfe der Pulverisirtrommeln (Brechtrommeln mit Bronzekugeln) wurde zuerst Ende des vorigen Jahrhunderts in Folge des ausserordentlichen Bedarfs an Schiesspulver durch die französischen Revolutionskriege angewendet. — Die Zerkleinerung durch Walzmühlen (Kollermühlen) mit senkrecht auf einem Bodensteine umlaufenden schweren Walzen ist noch sehr gebräuchlich. Stampfmühlen (die erste derselben wurde 1435 von Harscher in Nürnberg errichtet) sind nur noch wenig vorhanden.

Das Mengen der gepulverten Stoffe geschieht in Mengtrommeln aus Leder. Bei Verwendung von Kollermühlen schliesst sich das Mengen an das Pulvern an. Das Dichten des Satzes geschieht jetzt meist mit hydraulischen Pressen.

Das Körnen des Pulverkuchens geschieht in Sieben, meist aber mit Walzen-Körnmaschinen. Für schwere Geschütze hat man seit dem nordamerikanischen Secessionskriege die gepressten Pulversorten, namentlich das prismatische Pulver eingeführt, gewöhnliches Pulver, welches in sechseckigen Formen gepresst worden ist.

Zum Poliren des gekörnten Pulvers bringt man das gekörnte Pulver in eine Trommel, und lässt diese einige Stunden sich langsam um ihre Achse drehen. Das Trocknen des Pulvers darf nur langsam geschehen. In einigen Fabriken wird das Pulver nach beendigter Trocknung in der erwähnten Trommel nochmals eine kurze Zeit polirt. In anderen und zwar in den meisten Fabriken lässt man das zweite Poliren weg und beschliesst mit dem Ausstäuben die Fabrikation des Pulvers. Dieses geschieht in schräg aufgehängten Säcken oder Schläuchen von Zwillich, welche in rüttelnde Bewegung versetzt werden, wodurch der Staub durch die kleinen Oeffnungen des Zwillichs geht, das Pulver aber in einen Kasten fällt. —

Eigenschaften des Pulvers. Das Pulver kann über 14 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Hat es nicht mehr als 5 Proc. aufgenommen, so erhält es durch das Trocknen seine frühere Wirksamkeit wieder; enthält es aber mehr Feuchtigkeit, so verliert es die Eigenschaft, rasch zu verbrennen, und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer Salpeterkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und folglich auch die Wirksamkeit des Pulvers leidet. Selbst gutes, anscheinend trockenes Pulver enthält wenigstens 2 Proc. Wasser. — In Bezug auf die Entzündlichkeit des Schiesspulvers durch Schlag und Stoss hat man gefunden, dass am leichtesten durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing auf Messing eine Entzündung eintritt, minder leicht von Blei auf Blei, von Blei auf Holz, am wenigsten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze. Wird trockenes Pulver schnell einer Temperatur von 270° ausgesetzt, so verpufft es.

Producte der Verbrennung. Bunsen und Schischkoff fanden (1857) ein Jagd- und Scheibenpulver zusammengesetzt aus:

Salpeter		78,99 Proc.
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spuren

	Der Pulverrückstand bestand aus	Der Rauch bestand aus
Kaliumsulfat	56,62	65,29
Kaliumcarbonat	27,02	23,48
Kaliumthiosulfat	7,57	4,90
Schwefelkalium	1,06	—
Kaliumhydroxyd	1,26	1,33
Schwefelcyankalium	0,86	0,55
Salpeter	5,19	3,48
Kohle	0,97	1,86
Ammoncarbonat	Spuren	0,11
Schwefel	Spuren	—

Die gasförmigen Verbrennungsproducte zeigten folgende vol. Zusammensetzung:

Kohlensäure	52,67 Proc.
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52

Die Umsetzung, welche das Schiesspulver beim Abbrennen erleidet, lässt sich nach Bunsen und Schischkoff durch folgendes Schema ausdrücken:

1 g Pulver:

Salpeter		0,789
Schwefel		0,098
Kohle	C	0,076
	H	0,004
	O	0,030

gibt verbrannt

Rückstand 0,680:

K_2SO_4	0,422 g
K_2CO_3	0,126
$K_2S_2O_3$	0,032
K_2S	0,021
KCNS	0,003
KNO_3	0,037
C	0,007
S	0,001
$(NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4HCO_3)$	0,028

Gase 0,314

0,994

	g		cc
N	0,099	=	79,40
CO_2	0,201	=	101,71
CO	0,009	=	7,49
H	0,0002	=	2,34
SH_2	0,0018	=	1,16
O	0,0014	=	1,00
			193,10

Bei verschiedenem Druck bilden sich indessen verschiedene Verbrennungsproducte, wie die Versuche von Craig, N. Fedorow, Linck (1859), Karolyi (1863), Nobel und Abel (1874 bis 1879) und von Berthelot (1871) gezeigt haben.

Nach Versuchen von Debus (J. 1882) lässt sich die mittlere Zusammensetzung der Pulver von Waltham-Abbey durch $16\,KNO_3 + 21{,}18\,C + 6{,}63\,S$ darstellen; ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Nobel-Abel'schen Apparat (dicht verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung (2):

$$16\,KNO_3 + 21\,C = 5\,S + 5\,K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2\,K_2S_2 + 13\,CO_2 + 3\,CO + 8\,N_2.$$

Der Rest des Schwefels, 1,63 At., verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparates. Die üblichen Jagd- und Militärpulver enthalten auf 16 Mol. Salpeter von 13 bis 22 At. Kohlenstoff und von 6 bis 8,4 At. Schwefel. Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver liefert nach vollendeter Verwandlung kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff als Verbrennungsproducte. Eine Erhöhung des Drucks während der Verbrennung scheint die Menge des Kohlenoxyds zu verringern und damit die Menge des kohlensauren Kalis, Zweifach-Schwefelkaliums und Kohlensäure zu vergrössern, die aber des schwefelsauren Kalis zu vermindern. Diese Schwankungen in den Verbrennungsproducten sind jedoch unbedeutend. Einer Abnahme von 0,5 Mol. CO entspricht eine solche von 0,143 des schwefelsauren und eine Zunahme von 0,071 Mol. des kohlensauren Kalis, sowie eine Vermehrung des K_2S_2 um 0,071 und der Kohlensäure um 0,428 Mol.

Die Pulververbrennung besteht aus zwei nacheinander stattfindenden Processen: a) einem Oxydationsprocess, während dessen schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch ein Theil des Kohlenoxyds gebildet werden; b) einem Reductionsprocess, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im Anfange der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kalium und freier Schwefel zersetzend auf das kohlensaure Kalium einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Abschnittes der Verbrennung gebildet. Der erste Theil der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers, findet selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung, nach der Gleichung (3):

$$10\,KNO_3 + 8\,C + 3\,S = 2\,K_2CO_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,CO_2 + 5\,N_2$$

statt, da es jedoch wahrscheinlich ist, dass sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl richtiger den Vorgang durch (4):

$$16\,KNO_3 + 13\,C + 5\,S = 3\,K_2CO_3 + 5\,K_2SO_4 + 9\,CO_2 + CO + 8\,N_2$$

darstellen. Die Pulverbestandtheile und Verbrennungsproducte stehen nach Gleichung 4 nahe in denselben Verhältnissen, wie nach Gleichung 3. Diese Gleichung 3 stellt die möglich einfachste Vertheilung des Sauerstoffes des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsproducte dar. Da nun die molecularen Verhältnisse der Verbrennungsproducte nach Gleichung 4 denen nach Gleichung 3 sehr nahe liegen, so folgt, dass das Sauerstoffverhältniss der Verbrennungsproducte nach Gleichung 4 dem möglich einfachen nahe entspricht. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung 4, also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwickelung die möglich grösste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, dass die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali im möglichst einfachen Verhältniss zu einander stehen. Das Verhältniss der Bildungswärmen ist:

$$3\,K_2CO_3 : 5\,K_2SO_4 : 9\,CO_2 = 1 : 2{,}05 : 1{,}4.$$

Die erwähnten Beziehungen der Wärmeentwickelung und Sauerstoffvertheilung bedingen vielleicht die grössere Brennbarkeit der Mischung: $16\,KNO_3 + 13\,C + 5\,S$ und veranlassen so, dass die Bestandtheile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältniss dieser Mischung, nach Gleichung 4 verbrennen. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als Gleichung 4 verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das schwefelsaure Kalium nach der Gleichung:

$$4\,K_2SO_4 + 7\,C = 2\,K_2CO_3 + 2\,K_2S_2 + 3\,CO$$

der Schwefel auf das kohlensaure Kalium nach:

$$4\,K_2CO_3 + 7\,S = K_2SO_4 + 3\,K_2S_2 + 4\,CO_2$$

und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reactionen sind endothermische, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver Natur, sondern verlaufen verhältnissmässig langsam, so dass sie in der Praxis wohl selten zum Abschluss kommen. Eine Mischung von: $16\,KNO_3 + 8\,C + 8\,S$ entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2 und N_2, oder nur zu drei oder vier von diesen Producten verbrennen können, die grösste Wärme- und kleinste Gasmenge, sowie eine Mischung von $16\,KNO_3 + 24\,C + 16\,S$ die grösste Gas- und kleinste Wärmemenge.

Debus stellt ferner (J. 1891) folgende Reactionen auf:

$$\begin{aligned} 4\,KNO_3 + 5\,C &= 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2 \text{(I)} \\ 2\,KNO_3 + C + S &= K_2SO_4 + CO_2 + N_2 \text{(II)} \\ 2\,KNO_3 + 3\,C + 2\,S &= K_2S_2 + 3\,CO_2 + N_2 \text{(III)} \end{aligned}$$

Bezeichnet man $4\,KNO_3 + 5\,C$ mit P, $2\,KNO_3 + C + S$ mit Q und $2\,KNO_2 + 3\,C + 2\,S$ mit R, dann lassen sich alle möglichen Sorten Schiesspulver von rationeller Zusammensetzung als Mischungen der Sätze P, Q und R in verschiedenen Verhältnissen betrachten. — Die Eigenschaften des Schiesspulvers leiten sich von den Eigenschaften der darin angenommenen Sätze P, Q und R ab. — Die Verbrennung des Schiesspulvers ist also aus der Verbrennung der in demselben angenommenen Sätze P, Q und R zusammengesetzt. P liefert die grösste Energie, Q die grösste Wärme und R die grösste Gasmenge bei Vergleichung gleicher Gewichte. — Der Satz P verbrennt nach Gleichung (I), der Satz Q nach Gleichung (II). Die Verbrennung des Satzes R besteht aus mehreren Reactionen, deren Endresultat durch Gleichung (III) dargestellt wird. — Als Beispiel mag das Pulver von Le Bouchet dienen. Die Zusammensetzung desselben lässt sich durch die Symbole P + Q + R ausdrücken, wenn man in der Kohle 75 Proc. Kohlenstoff annimmt. Die Verbrennung dieses Pulvers erklärt sich dann in folgender Weise:

$$\begin{array}{lll} P = 4\,KNO_3 + 5\,C & = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2 \\ Q = 2\,KNO_3 + C + S & = K_2SO_4 + CO_2 + N_2 \\ R = 2\,KNO_3 + 3\,C + 2\,S & = K_2S_2 + 3\,CO_2 + N_2 \\ \hline 8\,KNO_3 + 9\,C + 3\,S & = 2\,K_2CO_3 + K_2SO_4 + K_2S_2 + 7\,CO_2 + 4\,N_2 \end{array}$$

Es gibt Pulversorten, welche nur einen oder zwei der genannten Sätze enthalten. Das in Frankreich verbrauchte Sprengpulver besteht nur aus Satz R, das braune westfälische Pulver aus 2 P + Q. — Die eigentliche Pulverexplosion besteht aus der Verbrennung der Sätze P und Q. Während der Verbrennung von Satz R wird Kaliumsulfat durch Kohlenstoff reducirt. Diese Reaction erfordert Zufuhr äusserer Wärme und verläuft verhältnissmässig langsam. — Ein Pulver:

$$KNO_3 + 20{,}7\,C + 6{,}8\,S = 3{,}885\,K_2CO_3 + 13{,}8\,CO_2 + 1{,}428\,K_2SO_4 + 3\,CO + 2{,}686\,K_2S_2 + 8\,N_2$$

gibt demnach 24,8 Mol. Gase für 2082 g Pulver, somit für 1 g = 266,7 cc. — Die Wärmemenge für jedes Verbrennungsproduct wird erhalten, wenn man den betreffenden Coëfficienten in obiger Gleichung mit der Bildungswärme multiplicirt.

3,885 (K_2CO_3)	gaben	3,885 × 279 530	=	1 085 974 w
1,428 (K_2SO_4)	„	1,428 × 344 640	=	492 146
2,686 (K_2S_2)	„	2,686 × 108 000	=	290 088
13,810 (CO_2)	„	13,81 × 97 000	=	1 339 569
3,000 (CO)	„	3,00 × 29 000	=	87 000
				3 294 777 w
Geht ab die Bildungswärme von 16 Mol. Salpeter . .				1 911 680
				1 383 097 w

Diese Wärmemenge wird von 2082 k Pulver geliefert. Demgemäss gibt 1 k 1 383 097 : 2082 = 664,3 w. — 1 g des Pulvers, dessen Zusammensetzung durch die Symbole $16\,KNO_3 + 6{,}81\,S$ ausgedrückt wird, liefert also 266,7 cc Gas und 664,3 w das Product beider: 266,7 × 664,3 = 177 169 dient, nach dem Vorschlag Berthelot's, als Maass für die relative Leistungsfähigkeit. — Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich die bezüglichen Gas- und Wärmemengen für einen Gewichtstheil Pulver leicht finden. — Bei constantem Salpeter- und Schwefelgehalt wächst die Leistungsfähigkeit mit dem Kohlenstoff, und bei constantem Salpeter- und Kohlenstoffgehalt vermindert sich dieselbe, wenn die Menge des Schwefels grösser wird. —

Verbrennungstemperatur von Schwarzpulver im Vergleich mit Nitrocellulose berechnete Wuich (J. 1891, 440):

1) Schwarzpulver	$2\,KNO_3 + 3\,C + S = K_2S + 3\,CO_2 + 2\,N.$
2) Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 2 Mol. Dinitrocellulose	$C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2\,C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 17\,CO + 10\,H_2O + 7\,N + 3\,H.$
3) Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2\,C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2\,C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 23\,CO + 15\,H_2O + 10\,N.$
4) Pulver mit 2 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2\,C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 16\,CO + 11\,H_2O + 8\,N.$
5) Pulver aus reiner Trinitrocellulose	$2\,C_6H_7(NO_2)_3O_5 = 3\,CO_2 + 9\,CO + 7\,H_2O + 6\,N.$
6) Nobel'sches Ballistit (1 Th. Nitroglycerin, 1 Th. Dinitrocellulose)	$10\,C_3H_5(NO_2)_3O_3 + 9\,C_6H_8(NO_2)_2O_5 = 26\,CO_2 + 58\,CO + 61\,H_2O + 48\,N.$
7) Nitroglycerin	$2\,C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 6\,N + O.$

Mit Rücksicht auf Wiedemann's Versuche über Kohlensäure (wonach die specifische Wärme für je 1° um 0,000155 wächst) nimmt er diese Ziffer allgemein für die Verbrennungsproducte der Pulver an. Hieraus ermittelt er die Formel:

$$t = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 2\,Q_r\,.\,a}}{a}$$

worin c_0 = absolute specifische Wärme der Explosionsproducte,
Q_r = Wärmemenge, welche 1 k bei der Explosion abgibt (reducirte Wärmemenge),
a = 0,000155.

Werden in diese Formel die von Bunsen und Schischkoff (S. 579) gefundenen Werthe für c_0 = 0,18548 und für Q_r = 620 w eingeführt, so ergibt sich für das Schwarzpulver als Verbrennungstemperatur t = 1874°; ferner:

Laufende Nummer:	2	3	4	5	6	7
Gewicht . . . . . k	0,801	1,098	0,846	0,594	4,538	0,454
Verfügbare Wärmemenge . . . w	806	862	914	1010	1133	1427
Specifische Wärme c_0	0,2183	0,2146	0,2121	0,2064	0,2110	0,1971
Verbrennungstemperatur t^0	2110	2234	2329	2516	2697	3005
Abgebbare Energiemenge E_r (red. Energiemenge in k/m)	341 744	365 488	387 536	428 240	480 392	605 048
Red. Wärmemenge Q_r' (vom absol. Nullpunkt ger.) für Schwarzpulver 670 w	866	920	972	1066	1190	1480

Die Wärmemenge Q_r' kann als Maass für die Kraftleistung angesehen werden, indem die Spannung nur von Q_r' abhängt und dieser Grösse direct proportional ist.

Die theoretische Arbeit von 1 k der Sprengstoffe [1]) ergibt sich zu:

Sprengstoff	Theoretische Arbeit mk	Werthverhältniss
Sprengpulver mit 62 Proc. Salpeter	242 335	1,00
Dynamit mit 75 Proc. Nitroglycerin	548 250	2,26
Gelatine mit 92 Proc. Nitroglycerin	766 913	3,16
Nitroglycerin	794 565	3,28

1) Nach J. Trauzl kann 1 k Schwarzpulver in einem Würfel von 100 mm Seite einschliessbar, in 0,01 Secunde über 200,000 mk, 1 k Dynamit, einen Würfel von nur 90 mm Seite einnehmend, schon in 0,00002 Secunde gegen 1 000 000 mk Arbeitsleistung entwickeln. Wollte man z. B. durch Federn die Arbeit aufstapeln, welche 1 k Pulver in 0,01 Secunde zur Verfügung steht, so müssten 10 Männer fast 1 Stunde lang in voller Thätigkeit sein. Um jedoch in dem verschwindend kleinen Zeittheilchen, in welchem 1 k Dynamit detonirt, dieselbe Leistung zu geben, wären gegen 2000 Mill. Menschen oder gegen 300 Mill. Pferdestärken erforderlich. Beim Athmen des Menschen verbrennt 1 k Kohlenstoff zu Kohlensäure erst in etwa 50 Stunden. Hier, sowie beim Verbrennen von 1 k Kohle in einem Ofen, werden ebenso wie bei der Explosion von 3 k Dynamit etwa 8000 w, entsprechend einer Leistung von 3 000 000 mk entwickelt; nur geschieht dies beim Dynamit in einem so kleinen Zeitraume, dass ausserordentlich hohe Temperaturen entstehen, welche das Volumen der Gase und damit die Spannung ungeheuer vermehren. Während 5 k Pulver, auf einer 19 mm-Eisenplatte angezündet, verpuffen, ohne dieselbe zu biegen, schlägt 0,5 k Dynamit eine Eisenplatte von 26 mm vollkommen durch, wobei eine Pressung von über 10 000 Atm. wirkt. Vgl. J. 1885, 258; 1886, 326 u. 333.

Zur Einleitung einer Explosion ist eine gewisse Anzahl von Schwingungen besonderer Art erforderlich. Nach Guttmann explodirt Chlorstickstoff, wenn er in siedendes Wasser geworfen wird. Bestreicht man ein winziges Papierstückchen mit Jodstickstoff, dessen Explosionstemperatur 100° ist, und lässt es von etwa 1 m Höhe aus frei zur Erde flattern, so explodirt es beim Berühren der Erde. Legt man ein solches Papierstückchen auf eine Bassgeige und streicht die H-Saite, so bleibt es unbeeinflusst, es explodirt aber, wenn man die G-Saite streicht, welche eine grössere Schwingungszahl als 60 in der Secunde hervorruft. Wird eine Pulverladung im verdämmten Bohrloche entzündet, so brennt sie schichtenweise so lange ab, bis der Gasdruck und die Wärme Explosion bewirken.

Entzündet man solcherart Dynamit, so wird es bloss verbrennen, ohne zu detoniren. Legt man sie auf einen Amboss und führt einen scharfen Schlag in einem Winkel (glancing blow), so werden alle Sprengstoffe der Praxis detoniren. Dynamit explodirt zwischen Stahl und Stahl bei einer Schlagarbeit von 0,75 mk, Pulver bei einer solchen von 7,75 mk; während jedoch die Explosion durch das ganze Pulver sich fortpflanzt, detonirt Dynamit gewöhnlich nur an der vom Schlage getroffenen Stelle. Lässt man über einer Schiessbaumwollladung eine Dynamitpatrone detoniren, so wird erstere bloss ausbrennen; umgekehrt wird Schiesswolle das Dynamit sicher zur Explosion bringen. Jeder Explosivstoff hat eine bestimmte Temperatur, über welche hinaus er nicht plötzlich erwärmt werden kann, ohne dass er detonirt; diese Temperatur ist z. B. für Jodstickstoff 100°, für Nitropräparate durchschnittlich 180 bis 184°, für Pulver zwischen 270 und 320° u. s. w.

Sonstige Pulversorten. Wiederholt ist versucht, den Kalisalpeter durch den viel billigeren aber hygroskopischen Natronsalpeter zu ersetzen. Von neueren Vorschlägen seien folgende erwähnt:

Die Westfälisch-Anhaltische-Sprengstoffgesellschaft (J. 1897 u. 1898) empfiehlt

Natronsalpeter	69 Proc.
Kalisalpeter	5
Schwefel	10
Steinkohlenpech	15
Kaliumbichromat	1

Der Sprengstoff, Petroklastit oder Haloklastit genannt, soll Vorzüge vor dem Schwarzpulver haben. — Statt Pech können auch Oele verwendet werden.

Diorexin von Pancera enthält (J. 1897):

Kalisalpeter	42,78 Proc.
Natronsalpeter	23,16
Schwefel	13,40
Kohle	7,49
Holzmehl	10,97
Pikrinsäure	1,65
Feuchtigkeit	0,55

Der Sprengstoff von Müller (J. 1898) besteht aus Schwefel, Carbolsäure, Salpeter, Salpetersäure, Holzmehl, Braunstein u. dgl.

Weit mehr Erfolg hat die Verwendung von Ammoniumnitrat, besonders für Sicherheitssprengstoffe (S. 601).

Kaliumchlorat kann, wie bereits S. 524 erwähnt, u. U. sehr heftig explodiren. Es wurde vielfach für Sprengmittel verwandt; z. B. Kometpulver (Amerika):

Kaliumchlorat	75 Th.
Harz	25

Nach v. Stubenrauch (J. 1897) werden gemischt

80 Proc. chlorsaures Kalium,
5,5 bis 7,5 Proc. Theer,
12 bis 14 Proc. Kohle,
$^1/_2$ bis 1 Proc. kohlensaure Magnesia oder kohlensaurer Kalk.

Das rauchschwache Schiesspulver von v. Brauk (J. 1893) besteht aus 100 Th. Kaliumchlorat, 12 Th. Harz und 25 Th. Caragheenmoosextract.

Die Société Bergés (J. 1898) will Kaliumchlorat mit Azobenzol, Diamidoazopikrat, Nitronaphtalin u. dgl. mischen.

Pyrodiolit. Nach Turpin (J. 1899) geben 1 Mol. Kaliumchlorat und $^1/_2$ Mol. Calciumacetat nach der Krystallisation ein detonirendes Pulver mit geringer Wärmeentwickelung. Diese Stoffe mit Bichromaten gemischt geben Doppeloxydationsmittel. Setzt man diesen Gemengen Chlorat, Kohle und Theer, sowie einen wärmeabsorbirenden Stoff zu, so entstehen flammlose Sprengmittel, z. B.: 35 g Doppelacetochlorat des Calciums oder Kaliums, 45 Kaliumchlorat, 5 Pflanzenkohle, 18 Gastheer, 15 Bicarbonat des Ammoniums oder Natriums oder Ammoniumoxalat. Oder: 35 g Doppelchlorobichromat des Kaliums oder Ammoniums, 10 Kalium-, Natrium- oder Ammoniumacetat, 15 Kaliumchlorat, 15 Baryt oder Bicarbonat oder Oxalat, 5 Pflanzenkohle und 18 Theer.

Als Promethen empfiehlt Jewler (J. 1898) mit Kaliumchlorat und Braunstein gefüllte Patronenhülsen, deren Inhalt unmittelbar vor dem Gebrauch mit Erdöl oder Terpentinöl getränkt wird.

Carlson (J. 1897) empfiehlt folgende Mischungen: a) 60 Th. Holzkohlenpulver und 470 Th. Ammoniumperchlorat, b) 1710 Th. Rohrzucker und 5640 Th. Ammoniumperchlorat, c) 168 Th. Dinitrobenzol und 470 Th. Ammoniumperchlorat. — Bei Schiessversuchen mit Abel-Trauzl's Brisanzmesser zeigte es sich, dass Mischungen, welche denjenigen unter a) am meisten gleichen, weniger brisant sind als Dynamit; die Mischungen, welche denjenigen unter b) am meisten gleichen, nähern sich in Bezug auf die Brisanz dem Dynamit, und diejenigen, welche c) gleichen, übertreffen das Dynamit erheblich in Bezug auf die Brisanz und dürften sogar noch kräftiger sein als Nitroglycerin. Man kann deshalb mit einem Zusatz von z. B. Vaselin, welches die Brisanz herabsetzt, in geeigneter Menge einen plastischen Sprengstoff erhalten von der Brisanz, die man gerade wünscht.

Pulverprobe. Um die Kraft des Schiesspulvers zu messen, die bei gleichen Bestandtheilen von der mechanischen Bearbeitung abhängig ist, bedient man sich der Probemörser, der Stangenprobe, der Hebelprobe, der Pendelprobe, des Chronoskops, der Bleiprobe u. s. w. [1]).

Das Schiesspulver wird durch die sog. rauchlosen Pulver (S. 596) verdrängt.

Feuerwerkerei. Unter Feuerwerksätze versteht man in der Kriegs- und in der Lustfeuerwerkerei Mischungen von brennbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel u. s. w. mit Sauerstoff abgebenden, hauptsächlich Salpeter und Kaliumchlorat. Je nach ihrer Bestimmung nennt man diese Mischungen Brandsätze, Zündsätze, Leuchtsätze u. s. w.

Farbige Feuer. Gebräuchliche Mischungsverhältnisse sind:

	Grün	Roth	Gelb	Blau
Kaliumchlorat	32,7	29,7	—	54,5
Schwefel	9,8	17,2	23,6	—
Holzkohle	5,2	1,7	3,8	18,1
Baryumnitrat	52,3	—	—	—
Strontiumnitrat	—	45,7	—	—
Natriumnitrat	—	—	9,8	—
Kupfer-Ammon-Sulfat	—	—	—	27,4
Salpeter	—	—	62,8	—
Schwefelantimon	—	5,7	—	—

Für Leuchtthürme hat sich eine Mischung von Baryumoxalat mit Kaliumchlorat bewährt. Eine schöne weisse Flamme, welche mit einem prachtvoll blauen Rande umgeben ist, erhält man nach Uhden aus 20 Th. Salpeter, 5 Th. Schwefel, 4 Th. Schwefelcadmium und 1 Th. Kohle. Chlorthallium gibt eine grüne Flamme [2]).

Nitroglycerin [3]). Das Nitroglycerin (Sprengöl, Pyroglycerin, Glyceryltrinitrat, Cloïn), $C_3H_5(NO_3)_3$, wurde i. J. 1847 durch Sobrero entdeckt, von A. Nobel i. J. 1862 aber zuerst fabrikmässig dargestellt und als Sprengmittel in die Technik eingeführt.

Zur Herstellung von Nitroglycerin dienen grosse, gelöthete Bleigefässe von etwa 1 m Durchmesser und 1 m Höhe für die Verarbeitung einer Post von 100 k destillirtem Glycerin von 31° B., 450 k Schwefelsäure mit 98 Proc. Monohydrat und 250 k Salpetersäure von 1,501 spec. Gew., wobei aus 100 Th. Glycerin 212 Th. Nitroglycerin erfolgen. Der Apparat enthält 100 m Kühlschlangen von 35 mm Querschnitt und ist mit einem Deckel geschlossen, durch dessen Glasfenster man den Verlauf

1) Vgl. Upmann: Das Schiesspulver; Guttmann: Explosivstoffe; ferner J. 1882, 408; 1883, 395 u. 401.

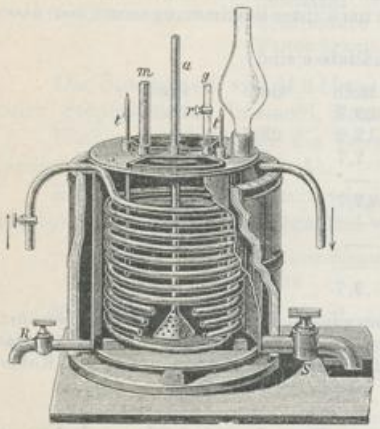
2) Es ist daran zu erinnern, dass das Zusammenreiben der Stoffe sehr gefährliche Explosionen zur Folge haben kann. Die Materialien sind einzeln fein zu reiben und bloss mit der Hand unter einander zu mengen.

3) J. 1880, 375; 1881, 341; 1882, 404 u. 407; 1883, 390; 1884, 371; 1886, 319; 1887, 569; 1888, 495 u. 499; 1891, 429. — Sicherheitsvorschriften: J. 1891, 447; 1892, 379; vgl. 1890, 539; 1899, 478.

der chemischen Reaction beobachten kann. Die entstehenden Dämpfe entweichen durch einen Gasabzug ins Freie. Die Ballabene'sche Rührung mit Pressluft mündet am Boden des Gefässes und erhält die Flüssigkeit in fortwährender stürmischer Bewegung, während das Glycerin durch ein Rohr einfliesst. Die Operationstemperatur ist 30° und dient zur Kühlung gewöhnliches Brunnenwasser bei 30 Minuten Arbeitsdauer für 100 k Glycerin. Seltener arbeitet man in Deutschland mit Posten von 200 k, dagegen in Amerika mit solchen bis zu 2000 k in grossen ovalen offenen Kesseln, in denen sich auf einer Welle ein Rad mit 8 Schaufeln an dem Umfange befindet, welche das einfliessende Glycerin bei ihrer Umdrehung unter das Säuregemisch drücken. Die Luftrührung gestattet die Anwendung von auf 34° erwärmtem Glycerin, welches vermöge seiner Dünnflüssigkeit sich leichter mit den Säuren mischt, wodurch Zersetzungen im Apparate nicht mehr vorkommen, wozu auch die Reinheit des Glycerin und der Säuren beiträgt.

Einer kurzen Beschreibung der Nitroglycerinfabrik in Cengio, Italien, sei die Abbildung des Nitrirapparates (Fig. 504) entnommen. Zwar benutzt man jetzt meist zwei und mehr Kühlschlangen, erspart den Ablasshahn *R* und benutzt nur den Sicherheitshahn *S*. Das Glycerinzuflussrohr *g* ist mit Hahn *r* versehen; die Luftrührvorrichtung *a* zeigt unten die siebförmige Lochung. Die Säure fliesst durch Rohr *m* zu. Das auch von Aussen gekühlte Bleigefäss trägt im Deckel zwei Thermometer *t* (J. 1890).

Fig. 504.



Früher geschah die Trennung des Nitroglycerins von den Säuren auf indirectem Wege durch Einlaufenlassen der ganzen Masse in einen Bottich mit Wasser, wobei aber die Säuren verloren gingen. Zur directen Scheidung dienen meist grosse viereckige trichterförmige Bleigefässe mit Glasfenster an der einen Seite und mit Glasdeckel versehen. Ein Glasfuss mit Abflusshähnen dient zum Ablassen der Säuren und des Nitroglycerins und ermöglicht die scharfe Trennung beider, da die Trennungsschicht deutlich sichtbar ist. Auf diese Weise werden 97 Proc. der rückerhältigen Säuren wiedergewonnen. Die bei 25° stattfindende Trennung dauert etwa 1 Stunde. Nach der im sog. Apparatschuppen stattfindenden Trennung fliesst das saure Nitroglycerin in den Filtrirschuppen und wird durch sorgfältiges Waschen von jeder Spur Säure befreit. Die noch immer Spuren von Nitroglycerin enthaltenden Säuren gelangen in die Nachscheidung. Die Reinigung des Nitroglycerins geschieht durch Einfliessenlassen in kaltes, durch Luftrührung bewegtes Wasser in einem Bleibottich, nach 2- bis 3maligem Wasserwechsel durch Anwendung von heissem Waschwasser, vollständiges Neutralisiren mit Soda und Filtriren. In der Nachscheidung werden durch tagelanges Stehenlassen der Säuren die letzten Reste Nitroglycerin beseitigt und wird zur Wiedergewinnung zunächst der Salpetersäure ein Denitrificator angewandt, ein 4 m hoher, mit säurefestem Gestein ausgekleideter Cylinder, in welchem über Bimssteine oder Koks die Säure herabströmt entgegen eingeführter Luft und Wasserdampf, durch welche sich die Säuren in Salpetersäure von etwa 36° B. und Schwefelsäure von 56° B. spalten und als Abfallproducte verkauft werden. Behufs noch besserer Verwendung der Säuren werden dieselben nach Verlassen der Nachscheidung einer Reinigung unterworfen und ihr Stickstoff-

gehalt durch Zusatz von Salpetersäure auf ein gewünschtes Maass erhöht, so dass sie zur Fabrikation von Nitrocellulose u. s. w. verwandt werden können. Die erfolgenden Abfallsäuren dienen zur Darstellung von 48° B. Salpetersäure aus Chilisalpeter, bei welcher Gelegenheit ihr Stickstoffgehalt in für die Nitroglycerinerzeugung geeigneter Form wiedergewonnen wird.

Kurz empfahl das Glycerin mit Luft emulsirt in die Säure einzutreiben. In der Pulverfabrik zu Vonges mischt man nach Boutmy das Glycerin zunächst mit Schwefelsäure und führt das erhaltene Sulfoglycerin in die Salpeterschwefelsäure. Die Temperaturerhöhung beträgt dann nur 21°, beim directen Verfahren dagegen 41°. In englischen Fabriken hat sich das Verfahren jedoch nicht bewährt (J. 1892, 379).

Eigenschaften. Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel; das technische Product ist meist gelblich. Spec. Gew. 1,6. Im Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. Der Kälte ausgesetzt, krystallisirt es in langen Nadeln. In dünner Schicht ausgegossen, lässt es sich nur schwierig entzünden und brennt nur theilweise ab; es lässt sich durch vorsichtiges Erwärmen ohne Zersetzung verflüchtigen. Nach de Bruyn (J. 1896) siedet es nicht unter 200°, explodirt aber schon bei 190° [1]).

Nach Cronquist (J. 1894) hängt die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen den Stoss von der Temperatur ab; unter der Ramme und zwischen Stahlplatten detonirt Nitroglycerin bei 30° unter 0,6 bis 0,7 mk, bei 15° unter 0,8 mk, bei 0° (ganz gefroren) unter 1,0 bis 1,5 mk, dagegen bei 10 bis 12°, im Gemenge von flüssigem und festem Oel, bereits unter 0,3 bis 0,4 mk. Aus diesem Grunde erhält man mit gefrorenem Nitroglycerin beim zweiten Rammenschlage eine kräftige Detonation, nachdem ein Theil des festen Sprengstoffes beim ersten Schlage aufgethaut worden, so dass der zweite ein Gemenge von festem und flüssigem Oele trifft. Die Ursache dieser grösseren Empfindlichkeit des Gemenges liegt in der Härte der Nitroglycerinkrystalle [2]).

Zur Verwendung lässt man das Nitroglycerin von porösen Stoffen aufsaugen. Zu den Sprengstoffen mit inactivem Aufsaugestoffe gehören u. A. Kieselguhrdynamit mit 25 Proc. Kieselguhr und 75 Proc. Nitroglycerin; Lithofracteur, Kieselguhrdynamit mit Zusatz von Schwarzpulver; Lithofracteur und Dualin von Dittmar, mit Sägespänen als Aufsaugestoff und Salpeterzusatz; Carbodynamit. Eine grosse Anzahl neuer Sprengpräparate ist durch Zusatz von salpeter- und chlorsauren Salzen, Schwefel, Schwefelmetallen, organischen Stoffen u. s. w. zu Mischungen entstanden, welche die Wirkung des Nitroglycerins mässigen sollen. Sprengstoffe mit activem Aufsaugestoff (S. 592).

Nitroglycerin wirkt giftig; schon in sehr kleinen Dosen verursacht es heftigen Kopfschmerz. Bei der Explosion scheint ein Theil unzersetzt verflüchtigt zu werden; ausserdem enthalten die Sprenggase stets Kohlenoxyd (J. 1888, 500).

Schiessbaumwolle [3]). Schiessbaumwolle (Pyroxylin, Fulmicoton) wurde 1846 gleichzeitig von Schönbein und von Böttger entdeckt. Die Baumwolle wird zunächst durch Kochen mit Sodalösung gereinigt. Zur Nitrirung wird 1 Th. Salpetersäure (1,516 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1,842 spec. Gew.) genommen. Im

---

1) Nach Versuchen von Champion (1871) verhält sich das Nitroglycerin beim Erwärmen in folgender Weise:

bei 185° siedend, unter Entwickelung gelber Dämpfe,
„ 194° langsame Verflüchtigung,
„ 200° rasche Verflüchtigung,
„ 218° lebhaftes Verbrennen,
„ 241° Detonation (schwierig),
„ 257° heftige Detonation,
„ 267° schwächere Detonation,
„ 287° schwache Detonation mit Flamme.

Bei Rothglühhitze geht das Nitroglycerin in den sphäroïdalen Zustand über und verflüchtigt sich ohne Detonation.

2) Prüfung von Nitroglycerin, Dynamit u. dgl. J. 1880, 379; 1881, 331; 1882, 410; 1883, 401 u. 413; 1884, 374; 1886, 321; 1895, 462.

3) J. 1880, 374 u. 380; 1881, 342; 1882, 420; 1883, 390 u. 397; 1884, 377; 1886, 322; 1888, 491; 1891, 431.

Nitrirraume stehen dicke Backsteinwände, an welchen für jedes Nitrirgefäss ein besonderer Hohlraum (in Waltham-Abbey eine lange offene Rinne) angebaut ist und in denen kaltes Wasser fliesst. In diese Hohlräume kommen viereckige, gusseiserne Nitrirgefässe, die an ihrem rückwärtsigen Theile einen Rost tragen. Man arbeitet mit der 20- bis 25fach grösseren Säuremenge als nothwendig, also etwa 70 k. In diese wird eine kleine Menge Baumwolle, gewöhnlich 0,5 bis 2 k eingetragen, mit einer Eisengabel herumgerührt, und nach beendigter Nitrirung mit der Gabel auf dem Roste ausgedrückt. Da die Wolle trotz des Ausdrückens noch das 11fache ihres Gewichtes an Säuren theils verbraucht, theils aufgesaugt hat, so wird ungefähr eine gleiche Menge in das Nitrirgefäss nachgeschüttet. Nach etwa 20 Beschickungen wird gewöhnlich das ganze Säuregemisch erneuert. Die Zeitdauer des Eintragens richtet sich nach der Menge der auf einmal zur Nitrirung gelangenden Baumwolle, und ist das Eintragen so langsam vorzunehmen, dass eine Ueberhitzung nicht stattfindet. Solche locale Ueberhitzungen sind aber selbst bei der sorgfältigsten Durchführung nicht zu umgehen, da die Säure in die unter derselben gepressten Baumwollklumpen nicht rasch genug einzudringen vermag. Die nitrirte Wolle wird dann von dem grössten Theile der Säure durch Schleudern befreit, von wo sie so rasch als möglich in eine Waschmaschine gelangt. Man muss Acht haben, dass die saure Wolle stets unter Säure oder Wasser sich befindet, oder mindestens gut bedeckt ist, sonst nimmt sie rasch Feuchtigkeit auf und zersetzt sich, und wenn einmal eine Zersetzung begonnen hat, so ist es fast unmöglich, sie aufzuhalten. Bei dieser Zersetzung entwickeln sich grosse Massen rother Dämpfe, und es müssen deshalb entsprechende Vorkehrungen für Ventilation und Rettung getroffen sein. Je wärmer die Mischung und je weniger flüssige Säure sie enthält, desto leichter zersetzlich ist sie; deshalb fangen Centrifugen am leichtesten Feuer an warmen und feuchten Tagen und seltener im Winter, ausgenommen Wasser, Oel oder andere fremde Substanzen fallen hinein.

Bei Verwendung von je 50 k Baumwolle ist nach Angabe der Ges. Nobel (J. 1894) das Gefäss *A* (Fig. 505 bis 508) entweder ein mit Blei ausgeschlagener Holzbottich oder ein Behälter aus Eisen oder Thon auf einem Gestell anzuordnen. Das Nitrirgefäss *B* ist am besten etwa 15 mm stark aus Gusseisen herzustellen und sind auch die

Fig. 505.

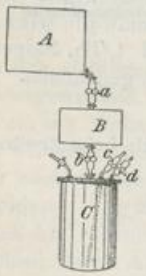


Fig. 506.

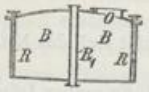


Fig. 507.

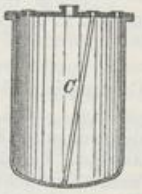
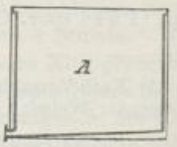


Fig. 508.



in dasselbe eingesetzten gelochten Cylinder *R* und R_1 von ähnlicher Stärke zu nehmen. Das Gefäss *B* ist auch auf einer Unterlage derart aufzustellen, dass der Hahn *b* leicht zugänglich ist. Der grosse Deckel hat correspondirende Ausnehmungen mit dem umgebogenen Oberrand des Gefässes und ist an dasselbe mittels einer Bleidichtung durch Kopf- und Mutterschrauben zu befestigen. Der Deckel der Arbeitsöffnung *o* kann mittels Kautschuk oder einer anderen Dichtung durch einen starken Bügel luftdicht aufgesetzt werden. *C* ist ein gewöhnliches gusseisernes Montejus und in die Erde ein-

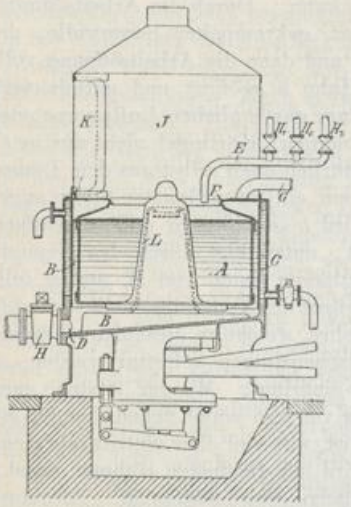
zugraben. Die grossen Hähne *a b c* und *d* sind aus Thon und in Bleidüsen eincementirt. So beschlagen werden sie an die Rohrstutzen der Apparate angeflantscht und ausserdem der Wirbel durch Bügelschrauben fixirt. Die kleinen Hähne der Luftleitungen können aus Gussmetall hergestellt sein. — Die zur Nitrirung nöthige Menge Salpetersäure und Schwefelsäure wird entweder in dem Gefäss *A* direct zusammengegossen oder aus dem einen Montejus (bei geschlossenem Hahn *a*) mittels Druckluft nach *A* gedrückt, wo das Säuregemisch durch Luft innig durchgerührt werden kann. Durch die Arbeitsöffnung wird der Nitrirapparat mit gereinigter trockener bez. gekrempelter Baumwolle, die möglichst fest gepresst wird, gleichmässig beschickt und dann die Arbeitsöffnung vollständig abgedichtet verschlossen. Nun wird der Hahn *b* geöffnet und mittels eines Dampfstrahlgebläses, einer Wasserstrahlluftpumpe, einer gewöhnlichen Luftpumpe oder auch eines mit comprimirter Luft zu betreibenden thönernen „Körtings" nicht nur in *C*, sondern auch in *B* ein Vacuum erzeugt, wodurch natürlich auch selbst aus dem Lumen der Baumwollfaser die Luft entfernt wird. Zeigt nun ein an geeigneter Stelle angebrachtes Vacuummeter nahe die Luftleere an, so wird *b* geschlossen und *a* geöffnet. Dadurch dringt die Säure durch ihr Eigengewicht, unterstützt durch das erzeugte Vacuum, in den mit Baumwolle gefüllten, aber luftleeren Raum von *B*, und es füllt sich *B* in sehr kurzer Zeit bis oben. Je nach der Grösse des Apparates theilt sich vom Hahn *a* ab das Säurezuströmrohr in zwei oder vier Rohre, welche an die entsprechenden, diagonal an dem Apparatdeckel angebrachten Flantschenstutzen befestigt werden, so dass die Säure von zwei oder vier Seiten gleichzeitig eindringt. Mit der letzten, ganz frischen Säure bleibt die Baumwolle nach Schliessung von *b* so lange stehen, bis der gewünschte Stickstoffgehalt der Nitrocellulose erreicht ist, was viel eher eintritt, als wenn nach der alten Methode gearbeitet wird. Hierauf wird bei geöffneten Hähnen *a* und *b* ebenfalls mittels des erzeugten Vacuums die überschüssige Säure abgesaugt. Die Säure in *C* wird mit der nöthigen Menge Zusatzsäure gemischt, je nach der Einrichtung entweder nach *A* oder nach A_1 einer zweiten Apparatanordnung für eine nächste Operation gedrückt. Nun kann entweder nach Oeffnen der Arbeitsöffnung von *B* unter Absaugung der Säuredämpfe durch die Pumpe die noch saure Nitrocellulose herausgenommen und in Waschholländer oder Rührbottich gebracht werden, oder es kann die Fabrikation so eingerichtet werden, dass nach Entleerung von *C* in ein anderes Gefäss man *A* bei geschlossenem Hahn *a* mit Wasser füllt, in *C* und *B* wieder ein Vacuum erzeugt und durch denselben Vorgang, wie früher die Säure, nun das Waschwasser durchsaugt, nur dass hierbei *b* stets geöffnet bleibt.

Die Nitrirvorrichtung von Wunderlich (J. 1893) erinnert an eine Wollwaschmaschine. — Nach Liedbeck (J. 1898) wird die Nitrirung der Cellulose gleichzeitig mit dem Zermahlen in dem Holländer vorgenommen. Die Holländer sind, um das Verbreiten von Säuredämpfen in dem Arbeitsraume zu verhindern, mit einer Haube überdeckt, die mit einem besonderen Abzugsrohre für die Dämpfe verbunden ist. Der Untertheil des Holländers ist mit einem Kühlmantel umgeben, damit die Nitrirung bei gewünschter Temperatur stattfinden kann. Das Säuregemisch wird in den Holländer zuerst eingelassen und dieser dann in Bewegung versetzt, wonach die Cellulose, je nach dem Fortgang des Mahlens, allmählich zugesetzt wird, bis die für die Operation bestimmte Menge der Cellulose eingeführt worden ist.

Die Nitrirschleuder von Selwig & Lange (J. 1892) unterscheidet sich dadurch von ähnlichen Apparaten, dass bei derselben der Säurebehälter wie bei einem gewöhnlichen Nitrirapparat feststeht und eine gelochte Schleudertrommel der gebräuchlichen Construction in demselben drehbar angeordnet ist. In diese Trommel, deren Inneres sich durch die Löcher im Mantel ebenfalls mit Säure anfüllt, wird der zu nitrirende Stoff eingetragen, darauf der Nitrirprocess in bekannter Weise geleitet und

nach Beendigung desselben die Säure aus dem Behälter abgelassen. Sodann wird die Trommel in schnelle Umdrehung versetzt und so die von dem Nitrirproduct aufgesogene Säure durch Abschleudern entfernt. *B* (Fig. 509) ist der cylindrische, mit schmiedeisernem Kühl- oder Wärmemantel *C* versehene, im Uebrigen gusseiserne Säurebehälter, welcher gleichzeitig das Gestell des ganzen Apparates bildet. Der Boden desselben ist geneigt, und an der Entleerungsöffnung *D*, welche sich an der tiefsten Stelle desselben befindet, ist der Säureablasshahn *H* angebracht. *A* ist die theils aus Schmiedeisen, theils aus Gusseisen angefertigte Schleudertrommel, welche den Säurebehälter möglichst ausfüllt. Die Spindel, auf welcher die Trommel befestigt ist, geht durch den auf dem Boden des Säurebehälters aufstehenden, centralen kegelförmigen Aufsatz *L* hindurch nach unten, wo sie die Antriebsriemscheibe trägt und durch ein Spurlager unterstützt wird. Ihr Halslager ist der Einwirkung der Säure dadurch entzogen, dass der obere Rand des Aufsatzes *L*, in welchem es angeordnet ist, über dem Säurespiegel liegt. Ein ringförmiger, bis über den Innenrand der Trommel *C* hinüberreichender Deckel *F* über dem Säurebehälter verhindert, dass beim Eintragen des nitrirenden Materials in die mit Säure angefüllte Trommel etwas davon in den Zwischenraum zwischen letzterem und dem Mantel *C* fällt. *J* ist der über dem Behälter angeordnete Dunstfang (Giftherd), welcher mit der seitlichen Arbeitsthür *K* versehen ist und welcher behufs Absaugens der Säuredämpfe oben mit dem Exhaustor verbunden ist, *G* ist ein gleichfalls zu letzterem führendes Rohr, welches in den Deckel *F* einmündet und die während des Schleuderns auftretenden Säuredämpfe abführt. *E* ist das Säurezuflussrohr, welches durch die Hähne N_1 N_2 N_3 mit den drei verschiedenen Säurebehältern verbunden ist. Das Nitriren findet in dem Apparat in genau derselben Weise wie in gewöhnlichen Nitrirapparaten statt. Nach Beendigung des Nitrirprocesses wird der Hahn *N* behufs Ablassens der überflüssigen Säure geöffnet, die Trommel in Umdrehung versetzt und so die letzte Säure aus dem Nitrirgut ausgeschleudert, welches darauf aus der Trommel herausgenommen und wie üblich gewaschen wird. — Schleuder von Kron (J. 1893) und Sudenburger Maschinenfabrik (J. 1891, 431).

Fig. 509.



In Waltham-Abbey wird die nitrirte Wolle ausgeschleudert, hierauf gibt man sie in einen grossen Waschbottich mit Wasser, in welchem ein Schaufelrad ist; sodann wird sie ein zweites Mal ausgeschleudert. Ist dies geschehen, so kommt sie in andere Waschbottiche, in welchen Wasser durch Dampfröhren erwärmt wird, welchem Soda, Kalk und Schlemmkreide zugesetzt sind, um die letzten Säurespuren zu neutralisiren. Von hier kommt die Wolle in Holländer, wie sie in Papierfabriken gebräuchlich sind, um daselbst die verfilzte Schiesswolle in einen feinen Zeugbrei zu verwandeln.

Das Trocknen von Schiesswolle ist gefährlich, wenn es mit unzweckmässigen Mitteln ausgeführt wird. Es wird allgemein angenommen, dass das Trocknen bei keiner höheren Temperatur als 40° stattfinde. Wenn ein Strom warmer Luft über eine Schiesswollschicht streicht, so wird diese elektrisch, und die meisten, wenn nicht alle Brände in Schiesswolltrockenhäusern sind wahrscheinlich dem zuzuschreiben, dass man es unterlässt, die Elektricität abzuführen.

Nach Versuchen der Zellstofffabrik Waldhof (J. 1892) ist es für die Herstellung von Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, wesentlich, dass der Zellstoff (Sulfitstoff) rein und gleichmässig vertheilt ist. Die Fabrik reinigt daher die Holzfaser, indem sie das zerkleinerte Holz mit saurer schwefligsaurer Kalklösung behandelt, dann mit Chlorkalklösung bleicht, nach dem Auswaschen mit verdünnter Aetznatronlauge wäscht und dann die Masse nochmals mit Alkohol reinigt. Die sorgfältig gewaschene und dann getrocknete, fast völlig farblose Cellulose wird sodann in eine gleichmässige, pulverartige Fasermasse verwandelt, die bei gelindem Druck sich zu Flocken ballt, mit Wasser aber sofort zu einem gleichmässigen, losen Brei zerfällt und nach dem Nitriren, Auswaschen und Trocknen ein Product liefert, welches bei längerem Erwärmen auf 70° keine das Jodkaliumstärkepapier bläuende, nitrose Zersetzungsproducte mehr abgibt. — Lifschütz (J. 1893) behandelt die Cellulose mit Säuren und Alkalien, Kallivoda (J. 1893) mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure.

Zur Darstellung gelatinirter Nitrocellulose wird nach Voswinkel (J. 1894) 1 k Baumwolle in 25 bis 30 k einer Lösung aus gleichen Theilen Zinkchlorid, Essigsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen. Sodann stellt man das Gemisch 3 bis 4 Tage bei einer Temperatur von 10 bis 15° bei Seite. Nach dieser Zeit ist das Ganze zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Diese wird durch Kneten und Waschen mit Wasser so lange gereinigt, bis das abtropfende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dann wird das Product getrocknet bez. nass weiter verarbeitet.

Nitrirtes Haferstroh (J. 1889, 473).

Jute als Rohstoff für Schiesswolle empfiehlt Mühlhäuser (J. 1892). Man behandelt die mit Natron gereinigte Jute am besten mit 15 Th. einer Salpeterschwefelsäure, welche aus 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Th. conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. besteht. Das durch Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung von aller Säure befreite und getrocknete Product stellt eine helle, bräunlich gelbe, aus unendlich vielen Härchen bestehende Wolle dar, welche der Hauptsache nach aus Pentanitrocellulose, $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$, besteht. Die Wolle ist unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Alkohol. Sie löst sich aber in Essigäther und bildet damit eine Gelatine, ebenso mit Nitrobenzol. Theilweise ist das Präparat in Aetheralkohol löslich. An der Luft entzündet, brennt die Wolle langsam und rauchschwach ab. Explosionsversuche zeigten, dass mit Nitrojute ähnliche Wirkungen erzielt werden können wie mit Schiessbaumwolle. Durch Alkalien wird die Nitrojute zerstört, dabei zeigt es sich, dass das Alkali dem einmal angegriffenen Molecül alle NO_2-Gruppen und nicht einen Theil derselben entzieht. — Leuschel (J. 1899) will Muscineen und Sphagneen verarbeiten.

Die Schiessbaumwolle hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle und ist selbst unter dem Mikroskop nicht von derselben zu unterscheiden. Sie ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, löslich in alkoholhaltigem Aether und Essigäther. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schiessbaumwolle leicht eine freiwillige Zersetzung, die sogar mit einer Selbstentzündung endigen kann. Häufig lässt sich die Schiessbaumwolle bei 90 bis 100° ohne Gefahr der Entzündung trocknen, während die Entzündung schon bei 43° vorgekommen sein soll. Die fürchterlichen Explosionen in Le Bouchet und Faversham, wo die Temperatur des Trockenraumes nicht über 45 bis 50° steigen konnte, machen die grösste Vorsicht beim Trocknen der Schiessbaumwolle nothwendig. Sie entzündet sich durch starken Stoss und Schlag. Die Schiessbaumwolle ist sehr hygroskopisch und lässt sich selbst längere Zeit unter Wasser aufbewahren, ohne ihre explosiven Eigenschaften einzubüssen. Während Schiessbaumwolle oft als Trinitrocellulose, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, angesehen wird, ist dieselbe nach Eder als Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, aufzufassen, Collodiumwolle dagegen wesentlich als Tetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$. (Vgl. J. 1886.) Nach Hoitsema (J. 1898) kann der Stickstoffgehalt der Schiessbaumwolle bis zu einem Gehalt steigen, welcher dem einer Verbindung $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ = 14,14 Proc. N nahe kommt. Lunge (J. 1899) bestätigt die Angabe von Vieille, dass die höchste durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure zu erreichende Nitrirungsstufe $C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ ist. Die durch Nitriren mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure entstehende Pentanitrocellulose ist in Aetheralkohol unlöslich; die Löslichkeit der in diesen Gemischen entstehenden Producte scheint erst zu beginnen, wenn der Gehalt an Stickstoff auf etwa 190 cc NO heruntergeht. Die Annahme, dass in diesem Körper ein chemisches Individuum, die Enneanitrocellulose (C_{24}) vorliegt, ist ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Tetra- oder Trinitrocellulose nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Nitrocellulose bez. die Cellulose in Lösung gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitro-

derivaten einfacherer Cellulosen zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als Pentanitrocellulose anzusprechen sind und die in Aetheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind.

Die Schiessbaumwolle hat sich als Ersatz für das Schiesspulver erst neuerdings bewährt. Die günstigsten Resultate wurden bei der Anwendung der Schiessbaumwolle zum Sprengen erhalten [1]). Zur Herstellung der sog. comprimirten Schiessbaumwolle wird die Schiessbaumwolle durch Auswaschen in Wasser und einer sehr verdünnten Alkalilösung gereinigt, in einer der Stoffmühle (Holländer) der Papierfabriken ähnlichen Maschine zerkleinert und dann zu Blättern, Scheiben, Cylindern u. dgl. geformt, dann gepresst. Wolff in Walsrode taucht gepresste Schiessbaumwolle in Essigäther, Nitrobenzol u. dgl., um sie mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen. Schiessbaumwolle wird jetzt wesentlich zur Herstellung von rauchschwachem Schiesspulver verwendet (S. 596).

Sprenggelatine wird dadurch hergestellt, dass man Nitroglycerin in Kupferpfannen auf 60° erwärmt, Nitrocellulose bis zur Entstehung einer zähen Masse einmengt, die Masse 3 bis 6 Stunden in den Pfannen liegen lässt, unter denen öfters das Wasser von 90 bis 97° gewechselt wird, bis die Masse ein vollständig durchscheinendes Ansehen erhält, und sie dann noch 2 bis 3 Tage in einem auf 50° erwärmten Raume aufbewahrt wird. Ein grosser Uebelstand bleibt, dass die Sprenggelatine geneigt ist, nach kürzerer oder längerer Lagerung Nitroglycerin austreten zu lassen und an Brisanz zu verlieren (z. B. schon nach 8tägiger Lagerung), welche sich allerdings wieder durch Erwärmen der Sprenggelatine auf 50° erhöhen lässt, aber nie auf die ursprüngliche Stärke. Bei anhaltendem Erhitzen auf 70° bläht sie sich schwammförmig auf und zersetzt sich unter Ausstossen von rothen Dämpfen allmählich, wenn sie sich nicht vorher entzündet und verbrennt, was u. a. eintritt, wenn man sie in Blechkästen im Sommer in die Sonne stellt. Lediglich durch das Austreten von Nitroglycerin aus der Masse sind in Magazinen und beim Transport dieses Sprengstoffes Explosionen vorgekommen (Homberg, Ramsbeck, Langen, Massanah). Es hat sich deshalb die Sprenggelatine als Sprengstoff nur wenig eingebürgert.

Gelatinedynamit fabricirt man aus Nitroglycerin mit 3 Proc. Nitrocellulose, welche mit 33 Proc. Wasser verarbeitet wird, indem man unter Kupferpfannen Wasser von 97° fliessen lässt und, wenn sich das Nitroglycerin in ersteren auf 50 bis 60° erwärmt hat, die Nitrocellulose mit den Händen einmischt. Nach einstündiger Erwärmung entsteht eine syrupartige Masse, in die man Salpeterpulver einmengt.

Mit Erfolg ist die Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren und ähnlicher Stoffe, sowie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat getränkt, als Desinfectionsmittel für übelriechende Wunden verwendet worden.

Beständigkeit der Schiessbaumwolle. Dambergis (J. 1898) hat 72 Proben von seit 15 Jahren von der griechischen Marine aufbewahrter Schiessbaumwolle untersucht. Der Stickstoffgehalt betrug in den Proben der feuchten Schiessbaumwolle 12,63 bis 12,94 Proc. und in der trockenen 12,6 bis 12,8 Proc. Auch im Uebrigen war die 15 Jahre alte Wolle noch gut. Nach Thomas (J. 1898) enthält nasse Schiessbaumwolle meistens 10 bis 15 Proc. Feuchtigkeit; zur Erhöhung der Beständigkeit wird ihr zuweilen bei der Fabrikation nach dem vollständigen Auswaschen der Säure 1,5 bis 2,5 Proc. Kreide zugefügt mit der Absicht, jede Spur Säure, welche durch Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle entstehen könnte und welche, einmal entstanden, die Selbstzersetzung sehr beschleunigen würde, sofort zu neutralisiren und auf diese Weise unschädlich zu machen. Nach einiger Zeit enthält sie aber Nitrat und Nitrit. Versuche ergaben, dass die nasse, mit Kreide gemengte Schiessbaumwolle fortwährend in einer sehr langsamen Zersetzung begriffen ist, welche durch Erhöhung der Temperatur und durch Erhöhung des Procentsatzes an Kreide beschleunigt wird. — Guttmann (J. 1898) verwirft den Zusatz von Kreide.

Untersuchung. Um zu bestimmen, ob ein Explosivstoff bei Temperaturen zersetzlich ist, welche unter gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung und des Gebrauches vorkommen können, wurden verschiedene Mittel vorgeschlagen, von denen alle die Gegenwart von salpetriger Säure anzeigen sollten. In Oesterreich ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass in jeder Kiste Dynamit ein Streifen Lackmuspapier sich befinde, so dass bei Oeffnen der Kiste der Lagerverwalter sehen könne, ob das Dynamit sauer wurde oder nicht. Hess erwärmte den Explosivstoff und führte die Dämpfe in eine Lösung von Jodkalium (J. 1889, 481). In einigen anderen Ländern wird der Explosivstoff Temperaturen zwischen 100 und 135° während eines Zeitraumes von einem Tage bis zu einer Woche ausgesetzt, und die Abwesenheit rother Dämpfe gilt als ein Zeichen der Beständigkeit des Explosivstoffes. In Grossbritannien hat das Ministerium des Innern eine Probe vorgeschrieben, welche Jedermann, der mit Explosivstoffen zu thun hat,

1) Zum Füllen der Torpedos findet die gepresste Schiessbaumwolle ausgedehnteste Anwendung.

geläufig ist, nachdem sie in fast allen Ländern angenommen wurde. Sie besteht darin, dass der Explosivstoff in einem Probirgläschen bei einer bestimmten Temperatur (gegenwärtig $76^2/_3{}^0$ für Schiessbaumwolle und $82^2/_9{}^0$ für die meisten anderen Explosivstoffe) erwärmt, und die Anzahl der Minuten bemerkt wird, welche bis zum Erscheinen einer braunen Linie von gewisser Intensität verläuft, die auf einem mit einer Lösung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser befeuchteten und an einem Glashaken durch einen Kautschukstöpsel hindurchgesteckten Stücke Jodkalium-Stärkekleisterpapier erscheint. In Deutschland wird Zinkjodidstärkepapier statt Jodkaliumpapier verwendet.

Nach Guttmann (J. 1897) können eine grosse Menge von Bestandtheilen in rauchlosen Pulvern enthalten sein, welche die Jodkalium-Wärmereaction verhindern; besonders Essigäther, Aceton und Oele, aber auch Vaselin, Anilin und verschiedene andere. Je grösser die Dichte des Pulvers, desto schwieriger ist es, das bei der Erzeugung verwendete Lösungsmittel zu verjagen. Manche Pulver halten bis zu 1 Proc. Aceton, Essigäther u. s. w. zurück, manche nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes. Obwohl eine so geringe Menge des Lösungsmittels sich durch den Geruch nicht merkbar machen wird, so wird sich doch, wenn das Pulver gemahlen und im Probirröhrchen erwärmt wird, zeigen, dass eine gewisse Menge des Lösungsmittels stets im Innern der Pulverkörner zurückgehalten wurde. Dieses Lösungsmittel oder ein anderer geeigneter Bestandtheil, wenn er auf Jod einwirkt, wird die Bildung der braunen Linie auf dem Reagenspapiere verhindern, weil, sobald Jod durch salpetrige Säure entwickelt wird, das Lösungsmittel oder der Bestandtheil es auch wieder verschwinden macht.

Guttmann empfiehlt statt dessen folgende Diphenylaminprobe: Man nimmt 0,1 g krystallisirtes Diphenylamin, gibt es in einen Kolben mit weitem Halse und eingeriebenem Stöpsel, fügt 50 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und gibt das Fläschchen in ein Wasserbad, das auf 50 bis 55° erwärmt ist. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich sofort in der verdünnten Schwefelsäure, wonach der Kolben herausgenommen, der Inhalt gut geschüttelt und abgekühlt wird. Nach dem Abkühlen fügt man 50 cc doppelt destillirtes Glycerin hinzu, schüttelt wohl und bewahrt die Lösung an einem dunklen Orte. — Zur Wärmeprobe werden die zu prüfenden Explosivstoffe fein zertheilt. Rauchlose Pulver sind in einer Glockenmühle (Kaffeemühle) so fein als möglich zu mahlen und zu sieben. 1,5 g des Explosivstoffes (vom zweiten Siebe im Falle von rauchlosem Pulver) werden abgewogen und in ein Probirglas gegeben. Streifen von gut gewaschenem und getrocknetem Filterpapier, 25 mm lang, 10 mm breit, werden an einer Glasstange mit Haken aufgehängt. Ein Tropfen Diphenylaminlösung wird mit einem Glasstabe aufgenommen und die oberen Ecken des Filterpapieres damit berührt, so dass, wenn die zwei Tropfen zusammenlaufen, ungefähr $^1/_4$ des Filterpapieres befeuchtet ist. Dieses wird dann in das Probirglas gesteckt und dieses wieder in das vorher auf 70° erwärmte Wasserbad. Die Reaction soll in frühestens 15 Minuten sich zeigen, sie beginnt damit, dass der feuchte Theil des Papieres eine grünlichgelbe Farbe annimmt und von diesem Augenblicke an soll das Papier sorgsam beobachtet werden. Nach 1 oder 2 Minuten wird ein dunkelblauer Streifen plötzlich an der Trennungslinie zwischen dem feuchten und dem trockenen Theile des Filterpapieres erscheinen und dies ist der Zeitpunkt, welcher bemerkt werden soll.

Hoitsema (J. 1899) empfiehlt ebenfalls Diphenylaminproben.

Collodiumwolle. Maynard benutzte die Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether und Aether-Alkohol als klebendes Mittel und bezeichnet dasselbe mit dem Namen Collodium oder Klebäther. Man übergiesst 20 Th. gepulverten Salpeter mit 31 Th. Schwefelsäure von 1,830 bis 1,835 bei 15° und rührt beide so lange um, bis der Salpeter zergangen ist. In die Mischung, deren Temperatur höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und arbeitet gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 28 bis 30° stehen lässt. Das Gemenge wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von den letzten Spuren schwefelsauren Kalis befreit. Gewöhnlich wendet man zum Lösen von 1 Collodiumwolle ein Gemisch von 18 Th. Aether und 3 Th. Alkohol an. — Die Collodiumwolle dient zur Bereitung des Collodiums, und in neuerer Zeit zur Fabrikation des Celluloids (Zellhorn).

Nitrostärke soll ein vorzügliches rauchfreies Schiesspulver geben. Zur Herstellung von Nitrostärke wird nach Angabe der Act. Dynamit Nobel Kartoffelstärke bei 100° getrocknet, gemahlen, hierauf bei 20 bis 25° unter beständigem Rühren in Salpetersäure von 1,501 spec. Gew., und zwar in dem Verhältniss von 10 k Stärke auf 100 k Salpetersäure gelöst. — Zur Fällung der gelösten Stärke wird die

Wärmeproben mit verschiedenen rauchlosen Pulvern ergaben:
Temperatur 80°. Versuchsmenge 1,500 g.
J = Jodkaliumpapier, G = Guttmann's Diphenylaminpapier.

Name des Pulvers	Bemerkungen	Zusammensetzung	Dauer in Min. J	Dauer in Min. G
Schiessbaumwolle von Waltham Abbey	—	—	9	8½
Schultze	kleine weisse Körner	Holznitrocellulose u. Salpeter	16	14
E. C. altes Fabrikat	vom Jahre 1882, kleine gelbe Körner	Nitrocellulose und Salpeter, ohne Campher	10	11
E. C. Nr. 1	18 Monate alt, graue grosse Körner	dgl.	4	5
E. C. Nr. 2	neuerer Erzeugung, orangefarbene grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Campher	76	18
J_1 französisches Jagdpulver	1893, grünlichbraune grosse Splitter	Nitrocellulose und Ammoniumbichromat	keine Spur 10	9
J_2 dgl.	1893, dieselbe Farbe, kleinere Splitter	dgl.	10	8
Cannonit	kleine Cylindersegmente, schwarz m. rauher Oberfläche	Nitrocellulose, Salpeter und Harz graphitirt	13	13
Gewehrcannonit	dgl.	dgl.	22	23
Amberit	rosa grosse Körner	Nitrocellulose, Baryumnitrat und Paraffin	8	9
Walsrode K_1	graue kleine Körner	Nitrocellulose in Essigäther gelöst	57	22
dgl. RP	kleine weisse Körner	dgl.	50	20
dgl. WGP 92/A	Blättchen schwach graphitirt	dgl.	50	21
dgl. Revolver	graue kleine Körner	dgl.	45	17
dgl. KP_2	dgl.	dgl.	50	26
dgl. Geschützpulver	Blättchen 5 mm im Quadrat, 14 mm dick	dgl.	75	26
Jagdballistit	dünne Blättchen graphitirt	Nitroglycerin u. Nitrocellulose, ohne Lösungsmittel	keine Spur 13	13
v. Förster's Jagdpulver	dünne Blättchen	gelöste Nitrocellulose	19	8
dgl. Gewehrpulver Nr. 2	dgl. graphitirt, 18 Monate alt	dgl.	20	18
dgl. Gewehrpulver Nr. 3	dünne Blättchen	dgl.	80	28
Maximit von Hudson Maxim	gelochte Schnüre	Nitroglycerin und Schiessbaumwolle	keine Spur —	9
Plastomenit	braune Körner	Nitrocellulose und Dinitrotoluol	17	17
0,450 Rifleite	18 Monate alt, dunkelbraune Blättchen	Nitrocellulose u. Nitrobenzol	14	18
dgl.	neu, lichtbraune Blättchen	dgl.	11	11
0,303 Rifleite	graphitirte Blättchen	dgl.	16	17
0,250 dgl.	dgl.	dgl.	10	10
ZZ dgl.	dgl.	dgl.	10	11
Revolver dgl.	dgl.	dgl.	9	10
SS	weisse grosse Körner	dgl.	10	10
SR	rosa grosse Körner	dgl.	12	10
SV	dgl.	dgl.	9	7
Cooppalpulver	weisse grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Paraffin, Lösungsmittel Aceton	60 keine Spur	9
Hiram S. Maxim	nach dem Patente hergestellt	Schiessbaumwolle u. Nitroglycerin mit 2 Proc. Ricinusöl	60 / 120	11
Gewehr-Cordit	dünne Schnüre	Schiessbaumwolle u. Nitroglycerin mit 5 Proc. Vaseline	90 / 37	10
Normalpulver	kleine Blättchen	Nitrocellulose	11	11

Salpetersäurestärkelösung in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen und werden hierzu die Abfallsäuren der Nitroglycerinfabrikation benutzt. Die zur Anwendung kommende Abfallsäure enthält 70 Proc. Schwefelsäuremonohydrat und 10 Proc. Salpetersäuremonohydrat; sie wird im Verhältniss von 500 k Säure auf 100 k Stärkelösung mit letzteren dadurch gemischt, dass man die Salpetersäurestärkelösung bei einer Temperatur von 20 bis 25° in den die Abfallsäure enthaltenden Fällungsapparat mittels einer Zerstäubervorrichtung in sehr fein vertheiltem Zustande einführt, wodurch die Nitrostärke in Form eines feinen Mehles ausgefällt wird und auf ein Filter aus Schiessbaumwolle fällt, auf welchem sie liegen bleibt, während die Säure nach Beendigung der Ausfällung abgelassen wird und klar abläuft. Die zurückbleibende Nitrostärke wird von der anhaftenden Säure durch Abpressen befreit, was vortheilhaft in mit Siebböden versehenen Töpfen unter der hydraulischen Presse geschieht, worauf die erhaltenen Presskuchen unter kräftigem Rühren in Wasser eingetragen und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen werden. Der weiteren Behandlung mit 5proc. Sodalösung durch 24 Stunden folgt dann das Mahlen im Kollergang. Hierdurch wird die Masse in einen milchartigen Brei verwandelt, der ausgeschleudert oder in Filterpressen ausgewaschen und schliesslich mit einer Lösung von Anilin getränkt wird, um die Nitrostärke zu stabilisiren. Dies geschieht in solchem Verhältniss, dass die ausgeschleuderte, ungefähr 33 Proc. Feuchtigkeit enthaltende Masse 1 Proc. Anilin enthält. In diesem Zustande wird die Nitrostärke bis zu ihrer weiteren Verwendung aufbewahrt. (J. 1890, 546; 1891, 431.)

Nach Mühlhäuser (J. 1892) ist die Nitrostärke von Nobel (s. o.) Tetranitrostärke, $C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$. Derselbe beschreibt Pentanitrostärke, $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$, und Hexanitrostärke, $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$. Letztere spalten leicht nitrose Dämpfe ab.

Nitrirter Zucker wurde als Vixorit empfohlen; später (1892, 377) Nitrozucker und Nitromelasse mit Anilin. Nitromelasse als Petragit (J. 1888, 492). Regensburger (J. 1898) will die Melasse oxydiren, dann nitriren. — Romocki (J. 1898) empfiehlt Nitromannit. — Die Rheinisch-Westfälische Sprengstoffgesellschaft (J. 1895) empfiehlt Nitropentaerythrit. Das unter dem Namen Pentaerythrit bekannte Product der Condensation von Acetylaldehyd und Formaldehyd bei Gegenwart von Kalk, von wechselndem Schmelzpunkt von 190° bis 260°, wird sehr fein gepulvert, in Salpetersäure gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure gefällt oder in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird von der Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Sodalösung von Spuren anhaftender Säure befreit. — Zur Herstellung eines rauchlosen Schiesspulvers aus Nitrocellulosen unter Zusatz von Nitropentaerythrit wird letzterer in feinster gepulverter Form mit ersteren innig vermischt. Das Gemenge wird unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie Aceton, Essigäther, Aetheralkohol, Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroglycerin, Camphor u. s. w., in Knetmaschinen gelatinirt. Die weiche Knetmasse wird entweder ausgewalzt oder durch enge Löcher zu Fäden ausgepresst, hierauf geschnitten, getrocknet und, falls das Lösungsmittel leicht flüchtig ist, durch Waschen mit Wasser, Alkohol u. dgl. von demselben befreit. Das so erhaltene Product wird in der üblichen Weise fertiggestellt. — Soll der Nitropentaerythrit für sich als rauchloses Pulver verwendet werden, so wird derselbe in feuchtem Zustande zu vier- oder sechseckigen Prismen gepresst und getrocknet [1]).

Guanidinnitrat (J. 1890, 545) wurde empfohlen. Nitroguanidin, $CH_4N_4O_2$, empfiehlt Flemming (J. 1898) als Zusatz zur Schiessbaumwolle, um dieselbe stabil zu machen.

Nitrirte Theeröle sind wiederholt verwendet (J. 1888, 493 u. 494; 1891, 437). Ferner Nitrobenzol (J. 1888, 493; 1889, 478; 1890, 546).

Die Chemische Fabrik Griesheim (J. 1895) empfiehlt als Sprengstoffe die Trinitrobenzoësäure und das Trinitrobenzol. — Trinitroanilin besitzt vor dem Trinitrobenzol den Vorzug eines grösseren Stickstoffgehaltes und theilt mit ihm den Vorzug vor der Pikrinsäure, in Wasser unlöslich und daher völlig lagerbeständig zu sein, keine sauren Eigenschaften und keine Farbstoffnatur zu besitzen. Die Art der Anwendung des Trinitranilins ist dieselbe wie bei dem Trinitrobenzol und der Pikrinsäure; es wird zweckmässig in gepresstem

1) Thiele und Wislicenus (J. 1893) schlugen Stickstoffwasserstoffsäure als Sprengstoff vor.

oder geschmolzenem Zustande verwendet und durch Knallquecksilber zur Detonation gebracht. Das Trinitranilin kann entweder für sich allein benutzt werden oder in Verbindung mit Sauerstoffträgern. — Dieselbe Fabrik empfiehlt Pentanitrophenyläther als Sprengstoff. — Dieselbe Fabrik (J. 1896) empfiehlt das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, erhalten aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Die Nitrirung wird in zwei Stadien vorgenommen, wobei man zuerst mit dünner Salpetersäure ein Zwischenproduct gewinnt, das dann, ohne vorher isolirt zu werden, durch Erhitzen mit einer stärkeren Salpetersäure in das Hexanitrodiphenylamin übergeht. 100 k unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin werden in 400 k Salpetersäure von 32° B. unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und die Nitrirung bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt. Nachdem von dem hellgelben, im Wesentlichen aus symmetrischem Tetranitrodiphylamin bestehenden Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 180° bis 190° die darüber stehende Flüssigkeit abgezogen worden, fügt man 400 k Salpetersäure von 46° B. zu und erwärmt allmählich auf die Temperatur des siedenden Wassers. Man erhält so ein hellgelbes, völlig krystallinisches Product von hoher Reinheit.

Ferner Trinitrotoluol (J. 1888, 493; 1891, 433) und Nitrokresol (J. 1891, 436). — Borgmann (J. 1894) verwendet aus Dinitrophenol (Schmp. 113°), Dinitro-o-kresol (Schmp. 85,8°) oder Dinitro-p-kresol (Schmp. 85°) oder einem Gemisch derselben mit Ammoniak, Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin oder α-Naphtylamin gebildeten salzartigen Verbindungen.

Nitrophenol (J. 1891, 436), besonders aber Pikrinsäure sind oft verwendet (J. 1887, 570; 1888, 494 u. 503; 1889, 476; 1890, 545).

Nitronaphtol (J. 1888, 493; 1891, 436 u. 439) wurde wiederholt vorgeschlagen. — Damit das Gelatiniren der Collodiumwolle bei ungefährlicher Temperatur, nämlich unter 40°, erfolgt, wird nach Geserich (J. 1897) Nitronaphtalin (Schmp. 61°) mit m-Dinitrobenzol (Schmp. 89,9°) in bestimmten kleinen Mengen bei 35° verrieben, bei welcher Temperatur die Mischung dieser beiden Bestandtheile zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, obwohl jede derselben für sich erst bei der angegebenen wesentlich höheren Temperatur zum Schmelzen kommt. In der so erhaltenen Mischung wird dann Collodiumwolle verrieben, wodurch eine syrupdicke Flüssigkeit entsteht, welche zur Herstellung von Sprengstoffen benutzt werden kann.

Trinitroresorcin empfiehlt Hauff (J. 1894) für rauchloses Pulver, — Voswinkel (J. 1898) Trinitrophenylnatriumsuperoxyd, — Seidler (J. 1889) Diazosulfosäure, später naphtalinmonosulfosaures Natron (J. 1895).

Rauchschwache Pulver[1]). Die gebräuchlichen sog. rauchlosen Schiesspulver können nach Guttmann in drei Klassen eingetheilt werden: 1) solche, bei welchen nur Schiessbaumwolle zur Verwendung kommt, sei sie nun die sog. unlösliche oder die sog. lösliche; 2) solche, bei welchen Nitroglycerin in Verbindung mit löslicher oder unlöslicher Nitrocellulose verwendet wird; 3) solche, in welchen Nitrocellulose zusammen mit einem Nitroderivate eines aromatischen Kohlenwasserstoffes o. dgl. enthalten ist. Bei den reinen Nitrocellulosepulvern ist die Nitrocellulose einfach in irgend einem Lösungsmittel aufgelöst und wird dann in die Form von Blättchen oder Körner gebracht. Solche Pulver sind die französischen B-Pulver, das deutsche rauchschwache Pulver, die Pulver von Wetteren, Walsrode, v. Förster und verschiedene andere. Die französische Regierung, v. Förster und einige andere verwenden eine Mischung von Aether und Alkohol als Lösungsmittel, die übrigen deutschen Fabrikanten Aceton. Die verwendete Nitrocellulose ist gewöhnlich Schiessbaumwolle, obzwar einigemale Holznitrocellulose versucht wurde. Unter die reinen Nitrocellulosepulver können das E. C.- und das J. B.-Pulver gereiht werden. Das jetzt als E. C.-Pulver Nr. 2 verkaufte enthält etwas Campher und ist völlig in Aetheralkohol getränkt, wodurch ein härteres Korn erzielt wird.

Zur zweiten Klasse gehören Pulver aus Nitroglycerin und Nitrocellulose. Das Ballistit von Nobel besteht aus gleichen Theilen Nitroglycerin und Collodiumwolle mit einem Zusatze von 1 bis 2 Proc. Anilin oder Diphenylamin. Dieses Ballistit wurde mit einigen Abänderungen in Italien, Oesterreich und für gewisse Geschütze in

1) Vgl. bes. Guttmann: Industrie der Explosivstoffe (Braunschweig, 1895); — S. J. v. Romocki: Die rauchschwachen Pulver (Berlin, 1896); — J. 1890, 541 u. 543; 1891, 434 u. 436; 1894, 502; 1895, 414.

Deutschland angenommen. In Italien nennt man es, wenn zu Schnüren verarbeitet, Filit. — Das von der britischen Regierung angenommene Cordit besteht aus 58 Th. Nitroglycerin, 37 Th. höchst nitrirter Schiessbaumwolle und 5 Th. Vaselin, welche in 19,2 Th. Aceton aufgelöst werden.

Curstis & André machten ein Pulver aus 44 Th. Trinitrocellulose, 12 Th. Dinitrocellulose und 40 Th. Nitroglycerin, mit einem Zusatze von festem Paraffin und Schellacklösung, welche mit Hilfe einer Aetheralkoholmischung in Körner verwandelt wird; dieses Pulver wird unter dem Namen Amberit verkauft. Leonard (J. 1895) macht ein Pulver aus 155 Th. Nitroglycerin, 50 Th. Schiessbaumwolle, 10 Th. Lycopodium und 4 Th. gepulverten Uratkrystallen, welche sämmtlich in Aceton gelöst werden.

Zur dritten Klasse gehören: das Indurit von Munreo, welches aus unlöslicher Nitrocellulose und Nitrobenzol hergestellt wird; das Du Pont-Pulver (Vereinigte Staaten), welches auch aus Nitrocellulose und Nitrobenzol besteht. Riflit scheint aus löslicher Holznitrocellulose zu bestehen, welche in Aceton gelöst und mit Nitrobenzol gemischt ist und gekörnt wird. Das von Güttler in Reichenstein unter dem Namen Plastomenit hergestellte Pulver wird durch Auflösen von nitrirter Holzcellulose in geschmolzenem Dinitrotoluol erzeugt. — Zur Klasse der „verschiedenen rauchlosen Pulver" gehören zwei Pulvergattungen, welche von der französischen Regierung für Jagdzwecke verkauft werden. Die eine Art wird das „Poudre pyroxylée" genannt und ist wie folgt zusammengesetzt:

Lösliche Schiessbaumwolle	28 Proc.
Unlösliche Schiessbaumwolle . . .	37 „
Barytsalpeter	29 „
Kalisalpeter	6 „

Das Lösungsmittel bei diesen Pulvern ist Aetheralkohol. Das sog. J.-Pulver ist von Bruneau angegeben und besteht aus 83 Th. Schiessbaumwolle und 17 Th. Ammoniumbichromat. Die Act. Dynamit Nobel beabsichtigte auch ein rauchschwaches Pulver aus 70 bis 99 Th. Nitrostärke (S. 593) mit 30 bis 1 Th. Dinitrobenzol zu erzeugen, doch es scheint noch nicht in Gebrauch gekommen zu sein.

Das zur Herstellung von Holznitrocellulose verwendete Holz wurde früher, wie beim Schultze'schen Pulver, in dünne viereckige Blätter zerschnitten. Für moderne rauchlose Pulver wurde die Holzcellulose von dem Sulfit- und dem Natronprocesse, wie sie für die Papiererzeugung geliefert wird, versucht. Diese Art von Cellulose wird von den Fabriken gewöhnlich in dünnen Blättern geliefert, welche nicht sehr porös sind, ziemlich glatte Oberfläche haben und neuerlich zu Pülpe zerkleinert werden müssen, bevor man sie nitriren kann. Eine bequemere Form und zugleich eine sehr reine Art von Cellulose wird von der chemischen Fabrik Waldhof gemacht. Diese Cellulose gleicht dem Seidenpapier mit dem Unterschiede, dass sie von loser Structur und mehr einer Gaze ähnlich, sehr porös ist und von Hand leicht in kleine Stücke zerrissen werden kann, so dass man sie direct zum Nitriren benutzen kann (S. 588). Die Holzcellulose wurde noch nicht von vielen Fabriken aufgenommen, weil sie nicht ein so zähes Pulver gibt als die Baumwolle.

Es sei daran erinnert, dass der Ausdruck „lösliche Nitrocellulose" jene Art von Nitrocellulose in sich fasst, welche in Aetheralkohol löslich ist, dass sie aber nicht von ganz gleicher Zusammensetzung ist, nachdem der Stickstoffgehalt der löslichen Nitrocellulose bis zu 12,78 Proc. beträgt, während auch unlösliche Nitrocellulose zwischen 12,78 und 14,14 Proc. Stickstoff enthalten kann. Dies bedeutet aber nicht, dass die lösliche Nitrocellulose eine Zumischung von der sog. Hexa- oder unlöslichen Nitrocellulose enthält, sie kann eine Mischung von verschiedenen Arten von unlöslicher Nitrocellulose sein, nämlich von Zwischenstufen der Nitrirung bis zur Pentanitrocellulose, aber das Ganze muss in Aetheralkohol löslich sein. Zugleich ist es nöthig,

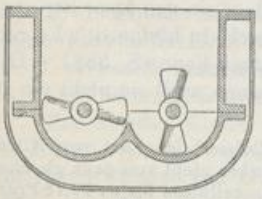
dass die Nitrocellulose gewissen Bedingungen entspreche, um das daraus erzeugte Pulver für die beabsichtigten Specialzwecke tauglich zu gestalten. Es werden also z. B. gewisse Pulver aus einer löslichen Nitrocellulose gemacht werden, welche weniger Stickstoff enthält, und andere aus solcher, welche den höchst möglichen Stickstoffgehalt besitzt, der mit vollkommener Löslichkeit noch verträglich ist.

Es ist bekannt, dass es bisher unmöglich war, Nitrocellulose zu erzeugen, welche 14,14 Proc. Stickstoff enthält, d. h. welche ganz aus Hexanitrocellulose besteht. Gewöhnlich enthält die Schiessbaumwolle, welche die am meisten verwendete Form von Hexanitrocellulose ist, ungefähr 12 Proc. lösliche Schiesswolle. Wenn man Hexanitrocellulose verwendet, muss man deshalb den Gehalt an löslicher Nitrocellulose sorgfältig regeln, was entweder durch geeignete Vermischung oder durch Anwendung besonderer Mittel während der Erzeugung geschehen kann.

Ein sehr wichtiger Punkt bezüglich der endgültigen Zusammensetzung des Pulvers ist das benutzte Lösungsmittel. Obwohl man fast stets dessen vollkommene Verdampfung herbeizuführen bestrebt ist, so bleiben doch geringe Spuren davon und insbesondere die in dem Lösungsmittel enthaltenen Verunreinigungen in dem Pulver zurück. Die Art des Lösungsmittels ist für die Structur und das Ansehen des erzeugten Teiges von Wichtigkeit und dadurch mag das fertige Pulver eine verschiedene Dichte und eine verschiedene Oberfläche besitzen und damit eine wechselnde Verbrennungsgeschwindigkeit. — Es ist bekannt, dass Aether häufig sauer ist, und obwohl das Pulver nach dem Verdampfen des Aethers nicht sauer zu sein scheint, so kann es doch, wenn nicht die erforderliche Vorsicht gebraucht wird, die Wärmeprobe weniger gut als nothwendig bestehen. Aceton hat für die Verwendung zu rauchlosen Pulvern sehr strengen Bedingungen zu entsprechen. Ein gut brauchbares Aceton soll ganz klar sein und sich in allen Verhältnissen mit destillirtem Wasser mischen lassen, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Es soll nicht mehr als 0,005 Proc. Säure enthalten und nicht mehr als 0,1 Proc. Aldehyd. Bei Prüfung mit Krämer's jodometrischer Probe soll es mindestens 98 Proc. reines Aceton geben, und wenn mit einer 0,1proc. Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, soll die Färbung mindestens 2 Minuten lang bestehen bleiben. Aceton von Blank in Berlin, wie es in grossen Mengen für militärische Zwecke verwendet wird, besitzt ein spec. Gew. von 0,7965. 98 Proc. dieses Acetons destilliren über bei einer Temperatur zwischen 56,2 und 56,4°. Es besteht die Permanganatprobe 9 Minuten lang und enthält 0,00225 Proc. Säure. Man hat versucht, dem Aceton etwas Alkohol zuzumischen, und es scheint, dass das Pulver dadurch etwas langsamer verbrennt, doch kann dies auch auf andere Weise erreicht werden.

Die Nitrocellulose wird bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Zu erwähnen ist das sog. „Alkoholisiren" der Nitrocellulose, nämlich die Zugabe von hochprocentigem Alkohol zur feuchten Nitrocellulose, wodurch der Alkohol verdünnt wird, und Verdampfen des verdünnten Weingeistes. Da die Siedepunkte von hochprocentigem und mässig verdünntem Alkohol nahezu dieselben, und beide viel niedriger sind als der Siedepunkt von Wasser, so erfolgt auf diese Weise die Entfernung der Feuchtigkeit viel rascher. — Die Lösung von Nitrocellulose in dem Lösungsmittel geschieht durch Knetmaschinen. Diejenigen von Werner & Pfleiderer in Cannstatt werden fast ausschliesslich verwendet (Fig. 510). Sie bestehen aus einem Troge, welcher aus zwei aneinander stossenden Cylinderhälften zusammengesetzt ist und durch einen viereckigen Kasten überragt wird, so dass der Boden desselben ungefähr die Form eines W besitzt. In jeder dieser Cylinderhälften dreht sich eine Welle, welche einen helicoidalen Flügel trägt. Die Flügel drehen sich in entgegengesetzter Richtung, und der eine macht ungefähr doppelt so viel Umdrehungen als der andere. In der Regel hört die Mischung für rauchloses Pulver, wenn einmal das Lösungsmittel hinzugefügt ist, auf, explosiv zu sein, und ist nur brennbar, so dass diese Knetmaschinen gewöhnlich bloss aus Eisen gemacht werden. Da Schiessbaumwolle grosse Saugfähigkeit besitzt, so ist die Menge des verwendeten Lösungsmittels ungefähr dem Gewichte nach gleich gross, doch wechselt dies je nach

Fig. 510.



der Zeit, welche für das Kneten verwendet wird. Es ist möglich, mit einer geringen Menge von Lösungsmitteln zu arbeiten, vorausgesetzt, dass das Kneten der Mischung genügend lange fortgesetzt wird. Wenn der Teig die Maschine verlässt, in welcher er zwischen 3 und 10 Stunden lang geknetet wurde, so hat er ein vollkommen gleichförmiges und durchscheinendes Aeussere und ungefähr die Consistenz von weichem Gummi. — Manche der reinen Schiesswollpulver, wie das Walsrode-Pulver, werden in Körner verwandelt, indem man die Mischung in heisses Wasser gibt und Dampf durch dieselbe bläst, welcher den Teig zerkleinert und körnig macht. Manche werden durch Mundstücke zu Schnüren gepresst, wie das Cordit, doch in der Regel wird für militärische Zwecke der Teig durch erwärmte Walzen geführt und in dünne Blätter ausgewalzt, wobei gleichzeitig das Lösungsmittel durch die Wärme der Walzen ausgetrieben wird. Die den Walzen gegebene Temperatur hängt von dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels ab, überschreitet aber in der Regel 60° nicht. Die Walzen bewirken gleichzeitig die vollständige Mengung und Lösung solcher Theile Nitrocellulose, welche sich beim Kneten nicht lösten. Wenn das Auswalzen des Teiges in ein Blatt von verlangter Dicke erfolgt ist, wird dieses in eine Schneidmaschine gebracht, welche es in kleine Quadrate oder Blättchen von erforderlicher Grösse schneidet. Falls das Pulver die Form von Würfeln statt von dünnen Blättchen haben soll, so werden mehrere Pulverblätter mit einander verkittet.

Nach dem Walzen und Schneiden enthält das Pulver noch eine kleine Menge des Lösungsmittels, welche ziemlich lange Zeit zur gänzlichen Verdampfung benöthigt. Das Pulver wird deshalb in Trockenhäusern behandelt, manchmal mehr als eine Woche lang, ausser es würde besonders gewünscht, einen kleinen Procentsatz des Lösungsmittels in demselben zurückzubehalten. Bei dem Nobel'schen Ballistit, welches eine Mischung von Nitroglycerin und löslicher Schiessbaumwolle enthält, war es ursprünglich beabsichtigt, das Nitroglycerin durch Collodiumwolle in einem Vacuumgefässe aufsaugen zu lassen, sodann den Ueberschuss von Nitroglycerin herauszupressen und die zurückbleibende Mischung zu erwärmen, um die Collodiumwolle aufzulösen. Nach Lundholm & Sayers wird Collodiumwolle leicht löslich, wenn sie mit dem Nitroglycerin in einer grossen Menge von Wasser suspendirt ist. Zu diesem Zwecke werden Nitroglycerin und Collodiumwolle in ein Gefäss mit heissem Wasser eingetragen und durch Luft oder Dampf gerührt, wodurch die Vereinigung des Nitroglycerins und der Collodiumwolle stattfindet; doch ist es auch genügend, das Wasser auf einer Temperatur von 60° zu erhalten und die Mischung einige Tage lang unter zeitweiligem Umrühren stehen zu lassen. Wenn die Gelatinirung beendigt ist, so wird das Gemenge vorerst gepresst, um den grösseren Theil des Wassers zu entfernen, und dann unter erwärmten Walzen in dünne Blätter gerollt, um schliesslich in der üblichen Weise geschnitten zu werden. Da es bekannt ist, dass Nitroglycerin allein die höchst nitrirte Cellulose unter Zuhilfenahme gewöhnlicher Mittel nicht löst, so verwendet man bei der Erzeugung von Ballistit die Collodiumwolle. Abel und Dewar fanden, dass eine vollkommene Vereinigung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin herzustellen ist, wenn man beide in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel auflöst.

Cordit (englisch) besteht aus einer Mischung von 58 Th. Nitroglycerin und 37 Th. Schiessbaumwolle (etwa 10 Proc. löslicher Nitrocellulose enthaltend), welche von Hand gemengt und sodann in einer Knetmaschine mit 19,2 Th. Aceton $3^1/_2$ Stunden lang behandelt wird. Hierauf werden 5 Th. Vaseline hinzugefügt und weitere $3^1/_2$ Stunden lang geknetet, wonach der entstandene Teig zu Schnüren gepresst wird. Dies geschieht entweder in Schrauben- oder hydraulischen Pressen. Die Form trägt je nach der Dicke der zu erzeugenden Schnur ein oder mehrere Mundstücke, durch welche der Teig in einer endlosen Schnur austritt. Diese wird entweder, bei dickeren

Gattungen, sofort in die für die Patronen erforderliche Länge geschnitten, oder, für Gewehrpulver, wird sie selbstthätig, wie beim Zwirnspulen, auf aus Stahlblech gestanzte Trommeln in Mengen von etwa 0,5 k aufgewickelt. Das Schneiden der dickeren Gattungen geschieht entweder auf Trommeln, wie Wachsdraht, oder die Schnur läuft auf ein Transportband, welches in entsprechenden Entfernungen Messer eingesetzt hat, und geht mit diesem unter eine kleine Walze hindurch. Dies bewirkt, dass die auf den Messern liegende Schnur von der sich drehenden Rolle abgekneift wird, worauf der bedienende Junge die Schnüre abnimmt und sie auf flache Trockenrahmen legt. Das fertige Cordit kommt in Trockenhäuser, wo es einem Luftstrome von 38°, je nach der Dicke der Schnur 3 bis 8 Tage lang ausgesetzt wird, um möglichst alles Aceton auszutreiben. Das getrocknete Cordit wird einer Vermengungsoperation unterzogen, wie dies bei Pulver stets der Fall war, um gleichmässige grössere Mengen zu erzielen. Beim Gewehrcordit geschieht dies, indem je 10 Trommeln auf eine einzige Trommel (Nr. 2), und je 6 Trommeln Nr. 2 auf eine dritte abgewickelt werden. Von dieser werden dann die 60 Schnüre auf einmal in die Patrone eingeführt und auf die erforderliche Länge abgeschnitten. — Wie alle colloïdalen rauchlosen Pulver verbrennt auch das Cordit, selbst unter dem hohen in Geschützen herrschenden Drucke, von der Oberfläche aus nach innen, und dies hat sich bei theilweise unverbrannt herausgeschleuderten Ballistit- und Corditstücken gezeigt, indem erstere ihre cubische, letztere ihre cylindrische Form so glatt beibehielten, als ob sie erst die Maschine verlassen hätten, jedoch ihre Grösse bez. ihr Durchmesser war bedeutend vermindert. Durch diese Eigenthümlichkeit ist es möglich, eine einzige Pulvermischung zu verwenden, und je nach dem Kaliber des Geschützes, dem Laderaume und der Rohrlänge nur die Grösse der Würfel beim Ballistit und die Dicke der Schnur beim Cordit zu verändern, um eine mehr oder minder lebhafte Verbrennung zu erzielen, da ja die Verbrennungsgeschwindigkeit in diesem Falle in dem Verhältnisse der Oberfläche zur Masse steht. Am lebhaftesten verbrennt dann natürlich solches Cordit, bei welchem die Schnüre in dünne Scheibchen, in der Form wie das österreichische Militärpulver, geschnitten werden, und man verwendet solches, bei welchem auch die die Verbrennung mässigende Vaseline weggelassen ist, zu Exercirpulver. (J. 1890, 543; 1895, 414.)

Zur Herstellung eines rauchschwachen voluminösen Jagdpulvers fertigt man nach Förster (J. 1895) den Pulverbrei aus 20 Proc. Collodiumwolle und 80 Proc. hoch nitrirter Cellulose, knetet diese Masse mit einem Lösungsmittel der Collodiumwolle, bestehend aus 66 Th. Aether und 34 Th. Alkohol, walzt sie zu dünnen, etwa 0,1 mm starken Bändern aus, schneidet diese in im Verhältniss zu ihrer geringen Dicke grosse Blättchen von z. B. 1,8 × 1,8 mm Grösse und trocknet dieselben möglichst rasch. Durch die unvollständige Gelatinirung entsteht an Stelle der bei früheren Pulvern vorhandenen glatten Oberfläche eine rauhe; ferner verflüchtigt sich durch dieselbe und durch die geringe Dicke der Blättchen bei scharfer Trocknung rasch und vollständig das Lösungsmittel, wodurch wiederum in Zusammenwirkung mit der verhältnissmässig grossen Oberfläche wellenförmig gebogene Blättchen entstehen.

Nach v. Romocki (J. 1898) löst man 75 Th. Nitrocellulose und 25 Th. Dinitrobenzol in Essigäther auf und giesst Wasser hinzu. Die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird destillirt, wodurch man den Essigäther fast vollständig wiedergewinnt; der Niederschlag wird ausgewaschen, bis er nicht mehr nach Aether riecht, getrocknet und in erwärmtem Zustande gepresst.

Zur Herstellung von rauchlosem Pulver werden nach Halsey und Savage (J. 1898)

Ammoniumpikrat	68 Th.
Kaliumbichromat	26
Kalium- oder Natriumpermanganat oder Kaliumhyperwolframat .	7

gemischt. Diese Mischungsverhältnisse eignen sich zu Kanonenpulver; bei der Herstellung von Schiesspulver für Flinten u. dgl. verwendet man eine grössere Menge Ammoniumpikrat und vermindert die anderen Bestandtheile entsprechend.

Sicherheitssprengstoffe. Die häufigen Unfälle, welche durch Entzündung von Grubengas und Kohlenstaub durch Sprengschüsse vorkommen, veranlassten die Niedersetzung von Schlagwettercommissionen [1]). Am gründlichsten waren die Arbeiten der französischen Commission, welche fand, dass die Gefahr der Entzündung von Grubengas beim Schiessen um so geringer ist, je mehr die dabei entwickelte Temperatur unter 2200° liegt; bei 1500° soll jede Gefahr ausgeschlossen sein (was allerdings nicht ganz zutrifft; J. 1898, 396). Empfohlen wurde besonders Ammoniumnitrat, gemischt mit anderen Sprengstoffen (J. 1890, 547). Auch neuerdings wird Ammoniumnitrat vielfach verwendet.

Ammoniumnitrat lässt sich nach Lobry de Brun durch Knallquecksilber zur Explosion bringen. Zusatz von Stoffen, welche für sich explodiren, erhöhen die Wirkung bedeutend. Bellit (4 Th. Ammoniumnitrat und 1 Th. Dinitrobenzol) explodirt äusserst heftig (J. 1892).

Dahmen (J. 1896) mengt gut getrockneten Ammoniaksalpeter mit geschmolzenem Kohlenwasserstoff und setzt eine feinst gepulverte Chrom- oder Bichromverbindung zu, welche dann ebenfalls auf das Innigste vermengt werden muss. Die Verminderung der Hygroskopicität des Ammoniaksalpeters erzielt man dadurch, dass man denselben bez. dessen einzelne Theilchen mit dem im Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff überzieht. Als Beispiel zu diesem Sicherheitssprengstoff wird angeführt: salpetersaures Ammoniak 92 Th., Phenanthren 5,5, bichromsaures Kali 2,5 Th.

König (J. 1894) und Wagner (J. 1895) empfehlen Gemische von Ammonnitrat und Harzen.

Die vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken (J. 1896) bezwecken die Herstellung von Sicherheitssprengpulver durch eine innige Vermischung von salpetersaurem Ammoniak mit Thier- oder Pflanzenfett. — Nach Kelbetz (J. 1897) werden 100 Th. Ammoniumnitrat mit 10 Th. Seife gemischt.

Roux (J. 1897) empfiehlt Ammoniumnitrat gemischt mit Trinitrokresolammonium.

Favier (J. 1889 u. 1891) Ammonnitrat mit 7 bis 10 Proc. Mononitronaphtalin.

Romit ist Ammonnitrat mit Naphtalin (J. 1889, 478), Securit ist Ammonnitrat mit Dinitrobenzol (J. 1890, 544).

Moschek (J. 1893) schlägt Ammonnitrat mit Malzkeimen vor.

Die Castroper Sicherheitssprengstoff-Act. (J. 1898) empfiehlt:

Ammonsalpeter	90 Proc.
Anthracen	7
Mangansuperoxyd	3

Frank (J. 1898):

89,0 Th. Ammoniaksalpeter,
7,0 „ Binitrobenzol und
4,0 „ übermangansaurem Kali.

Kubin (J. 1894) will Ammoniumnitrat mit salpetersauren Salzen der Amido- und Nitroamidoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols und Naphtalins mischen. Die Abmischung des Anilin- oder Toluidinnitrats mit dem Ammoniaksalpeter geschieht in solchen Verhältnissen, dass bei der Explosion der Kohlenstoff mindestens zu Kohlen-

1) Die preussische Schlagwettercommission stellte die Ansicht auf, dass brisante Sprengstoffe wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle und die aus beiden hergestellte Sprenggelatine bei einer mit einem genügend starken Zündhütchen bewirkten Detonation weder Kohlenstaub noch Grubengas zu zünden vermöchten. Einzelne Mitglieder der Commission gingen sogar noch weiter und schlossen, dass die Sprengstoffe um so sicherer würden, je mehr ihre Brisanz stiege. — Lohmann zeigte, dass die angenommene Sicherheit der brisanten Sprengstoffe thatsächlich nicht vorhanden war, und dass Guhr-Dynamit, Gelatine-Dynamit, Sprenggelatine und Schiessbaumwolle sowohl gegen Schlagwetter als auch gegen Kohlenstaub sehr gefährlich sind (J. 1898, 396).

oxyd und der Wasserstoff zu Wasser verbrennen kann, was als obere Grenze einem Verhältniss von etwa $^1/_5$ der verbrennlichen Stoffe und $^4/_5$ des Sauerstoffträgers entspricht.

Nach Volpert (J. 1899) leisten zur Erhöhung der Wettersicherheit erfolgreiche Dienste die Salze der schwefligen, pyroschwefligen, Polyschwefel- und Polythionsäuren, sowie solche Salze der analogen Säuren des Selens, Tellurs, Phosphors, Siliciums und Antimons, einschliesslich der Metasäuren. Als Typen solcher Salze seien angeführt: Kaliumsulfit K_2SO_3, Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$, Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$, Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, Baryumtrithionat BaS_3O_6, Natriummetaphosphat $NaPO_3$. Stellt man z. B. in üblicher Weise ein Sprengstoffgemisch her, bestehend aus:

I. 91 Proc. Ammonsalpeter,
4 „ Kalisalpeter,
5 „ Harz

und vergleicht die Zündungsgrenze in der Schlagwetter-(Kohlenstaub-)versuchsstrecke mit einem Gemisch, bestehend aus:

II. 82,73 Proc. Ammonsalpeter,
3,68 „ Kalisalper,
4,60 „ Harz,
8,00 „ Natriumthiosulfat

so stellt sich bei Verwendung von paraffinirten Patronenhüllen heraus, dass der Sprengstoff I nicht 450 g Ladung bei unbesetztem Schuss in 9 Proc. Grubengasgemisch, ohne Gasexplosion zu gewärtigen, zulässt, der Sprengstoff II dagegen anstandslos Ladungen von 600 bis 700 g. Die Sprengkraft nimmt dabei nicht merklich ab; die bekannte Bleicylinderstauchprobe ergibt bei Anwendung von je 50 g dieser Sprengstoffgemische gleiche Stauchungen.

Guttmann (J. 1899) gibt folgende Zusammenstellung:

Ammonsalpeter-Sprengstoffe	Ammonsalpeter	Barytsalpeter	Kalisalpeter	Collodiumwolle	Dinitrobenzol	Dinitrobenzol und chlor. Naphtalin	Dinitronaphtalin	Trinitronaphtalin	Salzsaures Anilin	Schwefel	Holzmehl	Holzmehl und Stärke	Harz	Napthalin	Chlorirtes Naphtalin	Pflanzenöl	Ammonchlorid	Kochsalz	Kaliumbichromat	Kaliumpermanganat	Kaliumeisencyanür	Ammonsulfat	Dextrin	Krystallzucker	Farbstoff
Ammonit . . .	88	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Amvis . . .	90	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bellit Nr. 1 . .	83,5	—	—	—	16,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 3 . .	93,5	—	—	—	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Köln-Rottweiler.	93	0,9	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dahmenit A . .	91,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	—	—	—	—	2,2	—	—	—	—	—	—
Elektronit Nr. 2	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Favershampulver	85	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	2,5	—	—	—	—	—	—	—
Favier Nr. 0 .	80,6	—	—	—	—	—	6,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Nr. 2 .	80,9	—	—	—	—	—	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Ferrifractor . .	90	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flammivore . .	85	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
Fractorit . . .	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	2	—	—	—	4	—	—
Französischer für Gestein .	80	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Französischer für Kohle . .	90,5	—	—	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitroferrit Nr. 1	93	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	3	—
Oesterreichischer M. C. III . .	91,5	—	—	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pembrit . . .	93	0,9	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Progressit . .	89,1	—	—	—	—	—	—	—	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	0,2
Roburit Nr. 1 .	87,5	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	5	—	—	—
„ Nr. 3 .	87	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Westfalit Nr. 1 .	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Nr. 2 .	91	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ verbessertes . . .	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—

Von anderen Seiten wurden krystallwasserhaltige Salze [1]) oder verdünnende Stoffe zugesetzt; z. B. von Gebr. Nobel (J. 1899):

Nitroglycerin	52	60	40
Kieselguhr	14	—	—
Krystallsoda	34	—	—
Salmiak	—	40	60

Auch Magnesiumsulfat, Holzmehl, Roggenmehl u. dgl. wurden mit Erfolg zugesetzt, z. B. nach Guttmann (J. 1899):

Nitroglycerin-Sprengstoffe	Nitroglycerin	Schiesswolle	Nitroglycerin-Gelatine	Kalisalpeter	Baryt- und Kalisalpeter	Natronsalpeter	Ammonsalpeter	Holzmehl	Holzmehl und Holzkohle	Holzmoder	Roggenmehl	Kieselguhr	Magnesium-carbonat	Magnesium-sulfat	Kaliumbichromat	Krystallsoda
Ammoniak-Gelatine A	30	3	—	—	—	—	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniak-Gelignit	29,3	0,7	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Antigrisou	27	1	—	—	—	—	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbo-Gelatine	—	—	38,5	49,5	—	—	—	—	10,5	—	—	—	1,5	—	—	—
Carbonit	25	—	—	—	35	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlen-Carbonit I	25	—	—	—	—	30,5	—	—	—	—	39,5	—	—	—	5	—
„ II	30	—	—	—	—	24,5	—	—	—	—	40,5	—	—	—	5	—
Forcite Antigrisouteuse Nr. 1	29,4	0,6	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ Nr. 2	44	—	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	44	—	—
Gelignit (Gelatine-Dynamit)	60	5	—	28	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—
Grisoutit	52,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,4	—	32,7	—	—
Grisoutit von Matagne	44	—	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	44	—	—
Kynit	25	—	—	—	35	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Nobel Ardeer Pulver	33	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	13	—	49	—	—
Rhexit	64	—	—	—	—	18	—	7	—	11	—	—	—	—	—	—
Sicherheits-Dynamit	24	1	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wetter-Dynamit	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	—	—	—	34
„ Wittenberger	25	—	—	—	35	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Phönix I	30	—	—	—	—	30	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—
„ II	25	—	—	—	34	1	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
„ III	25	—	—	—	—	35	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—

Als ganz sicher gilt das Carbonit der Schlebuscher Fabrik:

Nitroglycerin	25	Proc.
Barytsalpeter	1	„
Kalisalpeter	34	„
Holzmehl	10	„
Roggenmehl	29,5	„
Soda	0,5	„

1) Im Allgemeinen haben die Soda-Wetterdynamite trotz der Empfehlungen der Schlagwettercommissionen wenig Eingang gefunden. Man klagt besonders über die geringe Beständigkeit dieses Präparates. Es darf nicht länger als 4 Wochen lagern, da sonst die Sprengkraft bedeutend abnimmt; die Brisanz selbst ist eine geringe, da durch die bedingte grosse Abkühlung der Gase auch die Kraft des Explosivs vermindert wird; dieselbe ist ungefähr doppelt so gross wie die des gewöhnlichen Schwarzpulvers. Ferner wird bei grosser Hitze die Sicherheit eine illusorische, da die Krystallsoda schon bei einer Lufttemperatur von unter 34° das Krystallwasser verliert. Auch ist es im Verhältnisse zu anderen Dynamitsorten kostspielig (J. 1895).

Heise (J. 1898) prüfte folgende Sicherheitssprengstoffe:

Sprengstoff	Zusammensetzung des Sprengstoffes Proc.	Rechnungsmässige Explosionstemperatur °	Rechnungsmässige Kraft eines k des Sprengstoffes mk
Kohlencarbonit I	25,0 Nitroglycerin, 30,5 Natronsalpeter, 39,5 Mehl (einschliesslich 2,5 Proc. Wasser), 5,0 Doppeltchromsaures Kali.	1868	239 000
Kohlencarbonit II	30,0 Nitroglycerin, 24,5 Natronsalpeter, 40,5 Mehl (einschliesslich 2,5 Proc. Wasser), 5,0 Doppeltchromsaures Kali.	1821	232 000
Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver	93,0 Ammonsalpeter, 4,9 Oel, 1,2 Schwefel, 0,9 Barytsalpeter.	1774	265 000
Dahmenit A	91,3 Ammonsalpeter, 6,475 Naphtalin, 2,225 Doppeltchromsaures Kali.	2064	341 000
Roburit I	87,5 Ammonsalpeter, 7,0 Binitrobenzol, 0,5 Uebermangansaures Kali, 5,0 Schwefelsaures Ammon.	1616	220 000
Westfalit	91 Ammonsalpeter, 4 Kalisalpeter, 5 Harz.	1806	274 000

Zur Prüfung in 8- bis $8^1/_4$proc. Schlagwettergemischen wurden Sprengkapseln mit 2 g Knallquecksilber verwendet. Nach Füllung der Explosionskammer mit dem 8proc. Schlagwettergemische wurden jedesmal noch 2 *l* Kohlenstaub eines Fettkohlenflötzes aufgewirbelt. Beim Schiessen aus dem Mörser wurden folgende Ergebnisse erzielt: Kohlencarbonit, Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II waren gegenüber 8proc. Schlagwettergemischen sicher. Die höchsten angewandten Ladungsmengen waren 900 g für Kohlencarbonit, 725 g für Kohlencarbonit I und 735 g für Kohlencarbonit II. Das Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver zündete bei 250 g Ladung und war bei 200 g sicher. Dahmenit A war sicher bei 450 g und zündete bei 500 g. Das gepresste und gekörnte Dahmenit A (Victoriapulver) war dagegen bei den höchsten angewandten Ladungsmengen von 700 g ebenso wie die Carbonite sicher. Roburit I war sicher bei 300 g und zündete bei 350 g. Ganz in letzter Zeit wurde seitens der Roburitfabrik noch ein besonders bearbeitetes Roburit I der bekannten Zusammensetzung vorgelegt, das ähnlich wie das Victoriapulver nach sehr feiner Vermahlung stark gepresst und zu Jagdpulverkorngrösse gebrochen war. Die hiermit angestellten 5 Versuchsschüsse ergaben keine Zündung des 8proc. Schlagwettergemisches. Für Westfalit stellten sich die Zahlen der nicht zündenden und zündenden Ladungen auf 350 bis 400 g. Der sich für die einzelnen gepulverten Ammonsalpetersprengstoffe ergebende Unterschied ist also nicht besonders gross. — Wenn man a) die Schüsse in Kohlenstaub allein oder in Kohlenstaub mit $2^1/_2$ Proc. Schlagwettern, b) diejenigen in $6^1/_2$proc. Schlagwettergemische und c) diejenigen in 8proc. Schlagwettergemische zusammenfasst, so erhält man:

1. Kohlencarbonit:
   Bedingung a, b und c: sicher bei den angewandten Ladungsmengen.
2. und 3. Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II:
   Bedingung c: sicher bei den angewandten Ladungsmengen.
4. Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver:
   Bedingung a: sicher mit 500, unsicher mit 550 g
   „ b: „ „ 400, „ „ 450 „
   „ c: „ „ 200, „ „ 250 „

5. Dahmenit A:
Bedingung a: sicher mit 550, unsicher mit 600 g
„ b: „ „ 450, „ „ 500 „
„ c: „ „ 450, „ „ 500 „

6. Gepresstes und gekörntes Dahmenit A:
Bedingung c: sicher bei den angewandten Ladungsmengen.

7. Roburit I:
Bedingung a: sicher mit 450, unsicher mit 500 g
„ b: „ „ 450, „ „ 500 „
„ c: „ „ 300, „ „ 350 „

8. Westfalit:
Bedingung a: sicher mit 550, unsicher mit 600 g
„ b: „ „ 450, „ „ 500 „
„ c: „ „ 350, „ „ 400 „

Bezüglich der Sprengstoffe will Heise 2 Gruppen unterscheiden, Gruppe I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass unbesetzt aus dem Mörser abgegebene Schüsse von 600 bis 700 g Ladung 8proc. Schlagwetter in der berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke nicht zur Entzündung bringen und Gruppe II, bei der unter den gleichen Versuchsbedingungen Zündungen eintreten. Zur Gruppe I gehören Kohlencarbonit, Kohlencarbonit I, Kohlencarbonit II und das gekörnte Dahmenit A, zur Gruppe II das Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver, Dahmenit A, Roburit I und Westfalit. Dementsprechend ist in folgender Tabelle der Grad der Sicherheit zunächst mit I und II bezeichnet. Gemäss den Schiessergebnissen mit freiliegenden Patronen dürfte Kohlencarbonit etwas sicherer als Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II sein. Letzteres wieder ist etwas gefährlicher als Kohlencarbonit I. Demgemäss haben die 3 Sprengstoffe die Bezeichnung Ia, Ib und Ic erhalten, während das gekörnte Dahmenit A einfach die Gruppenbezeichnung I führt. — In der Gruppe II scheinen die Unterschiede nur verhältnissmässig gering zu sein. Man muss hier um so vorsichtiger sein, weil es sich ausschliesslich um verschiedenartige Sprengstoffe hinsichtlich Zusammensetzung, Verarbeitung und Patronisirung handelt. Mit einiger Wahrscheinlichkeit glaubt Heise, nach den Schiessversuchen des letzten Jahres nur für Dahmenit A einen etwas erhöhten Grad von Sicherheit annehmen zu können. Demgemäss wurde diesem Sprengstoff die Bezeichnung IIa.

Sprengstoff	Detonationstemperatur	Wärmemenge entwickelt durch 1 k	Kraft entwickelt durch 1 k	Ausbauchung im Bleimörser erzielt durch 10 g	Für 2500 mk Arbeitsleistung sind nöthig	Die einer Arbeitsleistung von 2500 mk entsprechende Gewichtsmenge ergibt Ausbauchung im Bleimörser	Grad der Sicherheit
	°	w	mk	cc	g	cc	
						(Brisanzzahlen)	
Kohlencarbonit . . .	1845	628	231 000	206	10,82	233	Ia
Kohlencarbonit I . .	1868	652	239 000	231	10,46	246	Ib
Kohlencarbonit II . .	1821	633	232 000	246	10,78	284	Ic
Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver .	1774	725	265 000	342	9,43	335	II (b)
Dahmenit A	2064	914	341 000	444	7,33	320	II (a)
Gekörntes Dahmenit .	2064	914	341 000	338	7,33	254	I
Roburit I	1616	612	220 000	321	11,36	368	II (b)
Westfalit	1806	749	274 000	389	9,12	268	II (b)

Entsprechende Versuche wurden von Hohmann (J. 1893), Pospisil (J. 1895), Winkhaus (J. 1895 u. 1896), Georgi (J. 1896), Pusch (J. 1896) und v. Lauer (J. 1897) ausgeführt.

Die Anwendung von Dahmenit A hat sich auf der staatlichen Grube König in Oberschlesien nicht bewährt. Zwar war der Ort, sofern alle Schüsse gewirkt haben, viel klarer als bei Anwendung von Pulver, waren aber Lochpfeifer dazwischen, so machten sich Stickstoffoxydgase in sehr lästiger Weise bemerkbar. Insbesondere trat diese Erscheinung bei Benutzung von

Patronen auf, welche mehrere Wochen in der Grube gelagert hatten. Die hohen Kosten des Sprengstoffes, welche zu diesem Uebelstande noch hinzukamen, gaben die Veranlassung für die Grubenverwaltung, von dessen weiterer Verwendung Abstand zu nehmen. Die Mehrkosten an Sprengmaterialien bei Benutzung des Dahmenits A gegenüber dem gewöhnlichen Sprengpulver beliefen sich auf 1 t Kohle berechnet beim Streckenbetriebe auf 21 Pf., beim Pfeilerbetriebe auf 10 Pf., die Selbstkosten gingen um 23 bez. 15 Pf. in die Höhe. (J. 1899.)

Die Sprengstoff-A.-G. Carbonit (J. 1898) empfiehlt Zusatz von Chromaten oder Permanganaten. Darnach ergaben Versuche, dass die Nitroglycerinsprengstoffe mit Zusatz der genannten Salze mit der grössten zulässigen Lademenge bei Kohlenstaubaufwirbelung in 9proc. Schlagwettergemisch keine Zündungen geben und somit den hochgestellten Anforderungen an Sicherheit genügen. Als Beispiel eines solchen Sprengstoffes wird eine Zusammensetzung angegeben, in welcher das Kaliumbichromat durch Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat ersetzt werden kann; der Procentgehalt an Natronsalpeter und Holz- oder Kornmehl kann in geringen Grenzen schwanken, je nach den gewünschten Eigenschaften des Sprengstoffes: 30 Proc. Nitroglycerin, 28,5 Proc. Natronsalpeter, 36,5 Proc. Holz- oder Kornmehl, 5 Proc. Kaliumbichromat, Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat.

Sonstige Sprengstoffe:

Baelendynamit: Dinitrocellulose, Nitroglycerin, Pech u. dgl. (J. 1888, 492).
Boboeuf-Pulver: Kaliumpikrat.
Designolles-Pulver: Kaliumpikrat.
Hellhoffit: Nitrobenzol in Salpetersäure.
Knallanilin: chromsaures Diazobenzol.
Mellinit: Collodiumwolle in Salpetrigsäureäther (J. 1889, 477).
Nitrocatactine: pikrinsaure Kohlenwasserstoffe (J. 1889, 474).
Panklastit = Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff (J. 1889, 477).
Potentit = Schiessbaumwolle mit Salpeter (J. 1890, 544).
Rhexit ist wesentlich Nitroglycerin mit Holzmehl und Salpeter (J. 1888, 502).
Roburit: Chlornitrobenzol und Salpeter (J. 1887, 572; 1888, 493; 1889, 477; 1890, 544).
Tonit = Schiessbaumwolle mit Baryumnitrat (J. 1890, 544).

Sprengmittel mit flüssigem Sauerstoff. Versuche der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (J. 1898) haben erwiesen, dass ein unter atmosphärischem Druck stehendes Gemisch aus flüssigem Sauerstoff in mehr oder weniger reiner Form und oxydirbarer Substanz sich ähnlich wie Dynamit verhält, d. h. dass es bei gewöhnlicher Entzündung gefahrlos abbrennt, dagegen bei Entzündung durch Sprengkapseln Detonationen mit brisanter Wirkung ergibt. Damit ist man zur Herstellung eines sehr wirksamen Sprengmittels gelangt, welches zu ganz billigen Preisen herstellbar ist. — Zur Herstellung des neuen Sprengmittels verwendet man einerseits verflüssigte atmosphärische Luft, aus welcher durch Abdampfen ein mehr oder weniger grosser Theil des Stickstoffes entfernt war, und andererseits verschiedenartige oxydirbare Substanzen, wie Holzkohle, Holzstoff, Schwefel, Petroleum u. s. w. — Das Sprengmittel wird erst unmittelbar an der Verwendungsstelle durch das Zusammenbringen des flüssigen Sauerstoffes mit der oxydirbaren Substanz gebildet und kann wegen der Verdampfung des Sauerstoffes nicht aufbewahrt werden. Es kommen also die aus dem Transport und aus widerrechtlicher Entnahme sich ergebenden Gefahren in Fortfall. Wenn während einer längeren Dauer an einem und demselben Orte Sprengungen vorzunehmen sind, wie bei Bergwerken, Tunnelbauten u. s. w., so stellt sich unter Verwendung einer besonderen Luftverflüssigungsmaschine das neue Sprengmittel sehr viel billiger wie die bisher verwendeten. Bei richtiger Wahl der oxydirbaren Substanz und genügender Reinheit des flüssigen Sauerstoffes lassen sich Gemenge herstellen, deren Verbrennungsproducte fast ausschliesslich in Kohlensäure bestehen, also den höchsten Anforderungen an ein wirksames Sprengmittel entsprechen.

Knallgassprengungen scheinen keinen Erfolg zu haben (J. 1893, 430; 1896, 421).

Knallquecksilber, Mercuridfulminat oder knallsaures Quecksilber, $C_2N_2HgO_2 + H_2O$, wurde von Howard entdeckt. Man löst bei gelinder Wärme 1 k Quecksilber in 5 k Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und versetzt die Lösung mit noch 5 k Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in 6 tubulirten Retorten vertheilt und in jede Retorte zu der noch warmen Flüssigkeit 10 *l* Alkohol von 0,833 spec. Gewicht zugegossen. Nach Verlauf von einigen Minuten beginnt die Gasentwickelung, und es bildet sich ein weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung der Säure mit kaltem

Wasser gewaschen wird. Das Filter wird darauf mit dem Niederschlage auf einem Kupferbleche oder auf einer Porzellanplatte, welche durch Wasserdampf nicht bis zu 100° erwärmt wird, ausgebreitet und getrocknet. Aus 100 Th. Quecksilber erhält man auf diese Weise 118 bis 128 Th. Knallquecksilber; nach der Theorie müsste man 142 Th. erhalten.

Nach Beckmann werden 50 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur in 600 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gelöst. Die grüne Lösung gibt man in einen 5 *l* fassenden weithalsigen Rundkolben, erwärmt auf 25 bis 30°, und trägt nun aus einer Kochflasche 550 g Alkohol von 98,5 Proc. ein, der ebenfalls auf 25 bis 30° gebracht ist. Zunächst wird etwa die Hälfte des Alkohols auf einmal zugefügt. Sofort entsteht ein, übrigens ganz ungefährliches, Prasseln in Folge der Bildung grosser Dampfblasen. Sobald kleine, prickelnde Gasblasen aufsteigen und die Flüssigkeit aus hellgelb in rothbraun überzugehen beginnt, muss sofort weiterer Alkohol nachgegossen werden.

Zaudert man mit dem Nachgiessen von Alkohol über den angegebenen Punkt hinaus, so wird die Reaction leicht derartig heftig, dass ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes stattfindet, ohne dass übrigens eine eigentliche Explosion zu befürchten ist. Durch den Zusatz von Alkohol beruhigt sich die Reaction, aber oft nur für wenige Augenblicke; alsbald muss neuer Alkohol zugegeben werden und so fort, bis er vollkommen eingetragen ist. Die Energie, mit welcher die Reaction verläuft, hängt wesentlich von der Anfangstemperatur der Salpetersäure und des Alkohols ab, in geringerem Maasse auch von der Lufttemperatur. Je nach Umständen wird die zweite Hälfte des Alkohols rascher oder langsamer, in 1 bis 4 Posten einzutragen sein. Würde man den Alkohol vorschnell zugiessen, so wäre eine Hemmung der Oxydation und Abscheidung von metallischem Quecksilber die Folge. Bei der angegebenen Grösse des Kolbens kommt es nur höchst selten vor, dass ein Ueberschäumen droht; es kann demselben durch Aufgiessen von kaltem Wasser leicht vorgebeugt werden. — Sobald die weissen Dämpfe anfangen zu verschwinden und rothbraunen, mehr durchsichtigen Platz machen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 *l* und mehr bereit gehaltenen Wassers. — Nachdem das abgeschiedene grauweisse Knallquecksilber in ein Becherglas gespült ist, wird der Kolben sofort wieder neu beschickt.

Nach de Bruyn kann man dieses Verfahren dadurch völlig gefahrlos machen, dass man, umgekehrt wie Beckmann, die ganze nöthige Menge Alkohol in den Kolben bringt und jetzt die Quecksilberlösung zum Alkohol fügt unter fortwährendem Schütteln; man wird dann niemals eine Bildung rother Dämpfe und also eine gefahrbietende Reaction auftreten sehen, sondern kann auch mehrere hundert Gramm Quecksilber in einer Operation verarbeiten. Auch braucht man die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Falls jetzt die Reaction nicht selbst anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohre als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaction ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmählich absetzt. Bei Verwendung von 25 Th. Quecksilber, 300 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht und 250 Th. 90proc. Alkohol war das gebildete Knallquecksilber vollkommen weiss (J. 1886, 317).

Das Knallquecksilber bildet weisse Krystallnadeln, welche bis zu 186° erhitzt oder heftig gestossen mit starkem Knalle detoniren. Mit 90 Proc. Wasser gemischt, lässt es sich ohne Gefahr auf einer Marmortafel mit einem hölzernen Pistill fein reiben.

Zündhütchen. Das Knallquecksilber wird zum Füllen der Zündhütchen gebraucht. Dieselben sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt, welche, um das Auseinanderspringen während des Entzündens zu vermeiden, häufig an den Seiten gespalten sind. Um die Zündhütchen zu füllen, reibt man 100 Th. Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern aus Buchsbaumholz mit 30 Th. Wasser fein und setzt zu dem Brei 50 Th. Salpeter, oder 62,5 Th. Salpeter und 29 Th. Schwefel. Der nasse Brei wird auf Papierunterlagen getrocknet und vermittels Haarsieben gekörnt. Auf das in das Zündhütchen gelegte Korn des Zündpulvers wird in manchen Fabriken ein kleines Kupferblättchen gelegt, das fest auf die Zündmasse aufgepresst wird. Andere Fabriken überkleiden das Korn mit einer Auflösung von Mastix in Terpentinöl. 1 k Quecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, ist zur Füllung von 40 000 Zündhütchen ausreichend. Für Jagdflinten reicht diese Menge für 57 600 Zündhütchen hin.

Phosphor.

Vorkommen. Der Phosphor [1]) findet sich in der Natur als Phosphate weit verbreitet. Das wichtigste Phosphormineral ist Apatit, $Ca_5Cl(PO_4)_3$, welcher als Phosphorit, Staffelit mächtige Lager bildet, selten sind Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2 . 8 H_2O$, Türkis, $Al_2PO_4(OH)_3 . H_2O$ und Pyromorphit, $Pb_5Cl(PO_4)_3$. Der Phosphor ist ein häufiger Bestandtheil der Eisenerze und der Ackererde. Der Phospor ist ferner ein Bestandtheil des menschlichen bez. thierischen Körpers (z.B. des Gehirns); die Knochen bestehen wesentlich aus Tricalciumphosphat.

Darstellung. Der Phosphor wurde früher nur aus Knochen hergestellt. Die weissgebrannten Knochen enthalten:

	I	II
Calciumcarbonat	10,07	9,42
Magnesiumtriphosphat . .	2,98	2,15
Tricalciumphosphat . . .	83,07	84,39
Fluorcalcium	3,88	4,05

Die weissgebrannten Knochen werden mit Schwefelsäure zersetzt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2,$$

das saure Calciumphosphat wird mit Kohle gemengt erwärmt:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O;$$

Dann wird bei weiterem Erhitzen bis zur Weissglut das Calciummetaphosphat reducirt:

$$3Ca(PO_3)_2 + 5C_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P.$$

Die gebrannten und gepulverten Knochen werden mit Kammersäure (1,55 spec. Gewicht) in grossen hölzernen, mit Rührern versehenen Bottichen unter Erhitzung durch direct einströmenden Dampf zersetzt, die Phosphorsäure vom Gyps getrennt, und durch Abdampfen auf etwa 62 Proc. P_2O_5 concentrirt. Die syrupdicke Flüssigkeit wird nun mit Holzkohle oder Koks bis zu 25 Proc. gemischt, das Gemisch getrocknet, bis Wasser, Schwefligsäure und Kohlenwasserstoffe ausgetrieben sind und dann in luftdicht verschliessbaren eisernen Kästen für die Destillation aufbewahrt.

Die Destillation wird in kleinen flaschenförmigen Thonretorten ausgeführt; die Wandungen sind ungefähr 25 mm dick, bei einer Länge von 900 mm und 280 mm lichter Weite. Die Retorten liegen in einem den belgischen Zinköfen ähnlichen Ofen. Die Mündungen der Retorten sind vermittels 50 mm weiter kupferner Röhren mit den Kühlern verbunden. Die Condensationströge enthalten heisses Wasser, damit der Phosphor zusammenschmelzen, nach dem niedrigeren Ende fliessen und dort ausgeschöpft werden kann. Jede Retorte wird mit 10 bis 15 k Mischung beschickt, und beträgt die Dauer einer Destillation etwa 15 Stunden. Nach vollendeter Destillation werden die Verbindungsrohre abgenommen und die Rückstände schnell herausgezogen.

Der so erhaltene Rohphosphor wird unter Wasser in einem mit Blei ausgelegten cylindrischen Gefässe durch eingelegte Bleidampfschlangen zum Schmelzen erhitzt. Man giesst dann so viel Wasser, als unbeschadet der Sicherheit entbehrt werden kann, ab und fügt etwa 4 Proc. (vom Gewichte des Rohphosphors) Kaliumbichromat hinzu. Nun setzt man ein Rührwerk in Bewegung und fügt nach $^1/_2$ Stunde etwa die gleiche Menge Schwefelsäure hinzu. Die Chromsäure oxydirt die niedrigen Phosphoroxyde und ist der erhaltene Phosphor rein und fast farblos. Ein anderes Raffinirverfahren ist die Destillation des Rohphosphors aus eisernen Retorten. Der raffinirte Phosphor wird nun meist in „Stangen“ geformt.

---

1) Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg aus dem Harne und 1769 von dem schwedischen Chemiker Gahn aus den Knochen isolirt, jedoch erst 1771 von Scheele aus den Knochen in vortheilhafter Weise dargestellt.

Dieses in englischen, französischen und russischen (J. 1892, 362) Fabriken [1]) übliche Verfahren hat aber nach Readman verschiedene Uebelstände. Auf Grund von Versuchen [2]) empfiehlt er daher, nach Wöhler's Vorschlag, Phosphate mit Sand und Kohle in Retorten auf sehr hohe Temperatur zu erhitzen.

Charleston-Phosphat	100
Sand	50
Koks	20

wurden bei stärkerem Gebläsedruck und mit der besten Sorte Koks in einem Sefström'schen Ofen zum Schmelzen gebracht. Die schieferfarbige Schlacke enthielt:

Phosphor	1,35 Proc.
Kieselsäure	49,88
Kalk	33,04
Nicht bestimmt . . .	15,73

Aehnliche Resultate ergaben Canada-, Somme- und spanische Phosphate, ein Beweis, dass keine Flussmittel erforderlich sind, wenn die Temperatur hoch genug getrieben wird. Condensationsversuche mit diesen einfachen Mischungen lieferten in einem Falle 72,2 Proc. des gesammten Phosphors.

Da die praktische Ausführung dieses Verfahrens Schwierigkeiten machte, so stellen Readman und Parker jetzt Phosphor mit Hilfe des elektrischen Schmelzofens dar. Der Ofenschacht *F* (Fig. 511 und 512) ist mit Einschütttrichter *a*, Doppelschieber *A* und Füllschnecke *B* versehen. In den Schmelzraum ragen von beiden Seiten her die

Fig. 511.

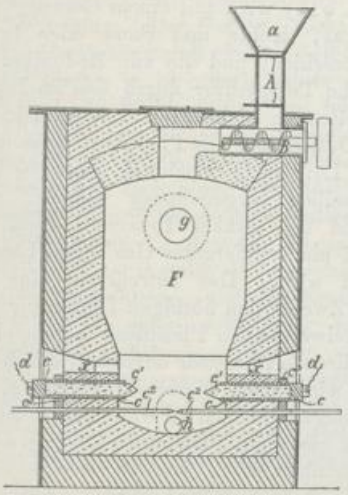
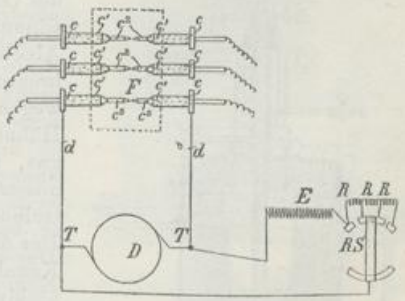


Fig. 512.



Elektroden c^1 herein; dieselben sind als Kohlencylinder angenommen und in metallenen Hülsen *c* befestigt, welche durch Leitungsdrähte *d* mit den betreffenden Polklemmen der Dynamomaschine *D* verbunden sind. Die zur Vermittelung der Herstellung des

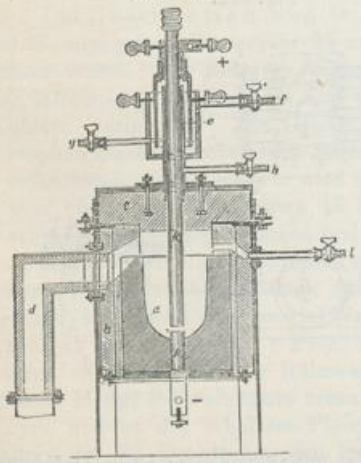
1) Deutschland hat keine solche Phosphorfabrik.
2) J. 1890, 517; 1891, 407; 1892, 361; 1897, 356; 1898, 308.

Stromkreises dienenden dünnen Kohlen- oder Metallstangen c^2 können durch besondere Löcher in mit den Hülsen c elektrisch verbundenen Leitern oder durch Kanäle in den eigentlichen Elektroden c^1 entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektrode heran, oder bis zum gegenseitigen Zusammentreffen von beiden Ofenseiten her in den Schmelzraum hereingeschoben werden (s. Fig. 512). Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen im oberen Schachttheil bei g ab, die Schlacke wird bei h abgelassen; x sind mit Thonpfropfen oder durch Verschmieren mit Thon zu schliessende Arbeitslöcher. Zur Regelung der Stromstärke ist im Beispiel Fig. 512 mit dem Erregungsstromkreis E der Dynamomaschine D mittels selbstthätige Verstellung erfahrenden Schalthebels R S eine Widerstandsreihe R verbunden.

Der Ofen ist in der Phosphorfabrik zu Wednesfield (England) in Betrieb. Eine Wechselstrom-Dynamo, System Elwell-Parker, erregt durch eine Elwell-Parker'sche Nebenschluss-Dynamo von 90 Amp. Stromstärke, liefert einen Strom von 400 Kilowatt. Die fein gepulverten Phosphate, Sand und Kohle werden innig gemischt in den Ofen eingetragen. Hierauf wird der Strom geschlossen und bald darauf fängt die Entwickelung der Phosphordämpfe an. Diese werden in ein kupfernes Kühlgefäss mit heissem Wasser und dann in eins mit kaltem Wasser geleitet. In dem Maasse, als der Phosphor abdestillirt, wird die leichtflüssige Schlacke abgestochen und oben neues Material zugegeben, so dass nach diesem Verfahren ununterbrochen gearbeitet werden kann. Vorausgesetzt, dass die angewendeten Phosphate eisenfrei sind, gelingt es in dieser Weise, 86 Proc. des in den Ofen gebrachten reinen Phosphors zu gewinnen. Die Fabrik soll jetzt mehr Phosphor liefern, als alle anderen Fabriken der Welt zusammen.

Die Gold- und Silberscheideanstalt hat einen Ofen zur Phosphorherstellung gebaut, der gelobt wird (J. 1897). Der Ofen (Fig. 513) wird mit einem Gemenge von Calciumphosphat, Kohle und Sand oder besser noch Kaolin beschickt und die zur Reduction erforderliche hohe Temperatur durch den im Innern des Ofens arbeitenden Lichtbogen erzielt. Die Gewinnung und Destillation des Phosphors muss unter Abschluss der Luft zur Vermeidung jeglicher Verbrennung desselben vorgenommen werden, weswegen während des ganzen Processes durch die Hähne f bis l ein indifferentes Gas, etwa Leuchtgas, zugeführt wird. Das betreffende Gas hat ausserdem den Zweck, den nöthigen Druck zur Austreibung des freiwerdenden Phosphors herzustellen. Der überdestillirende Phosphor entweicht durch den Kanal d und wird unter Wasser aufgefangen, um nöthigenfalls umgeschmolzen zu werden. Er ist bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen von vorzüglicher Reinheit [1]).

Fig. 513.



Hilbert und Frank (J. 1897) und Billaudot & Cp. (J. 1899) wollen durch Erhitzen von Phosphat und Kohle gleichzeitig Carbid herstellen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14\,C = P_2 + 3\,CaC_2 + 8\,CO.$$

1) Im Jahre 1897 hat die chemische Fabrik Griesheim die elektrische Herstellung des Phosphors aufgenommen, z. Z. die einzige Fabrik Deutschlands, welche Phosphor herstellt (J. 1897 u. 1898).

Harding (J. 1898) und Dill (1899) wollen Phosphorsäure elektrolytisch zerlegen. Desjardins (J. 1891) will Natriumphosphat mit Kieselsäure und Kohle erhitzen:

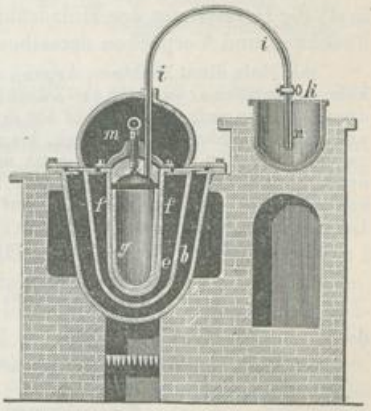
$$2\,Na_3PO_4 + 3\,SiO_2 + 5\,C = 3\,Na_2SiO_3 + 2\,P + 5\,CO.$$

Der Phosphor wird in Büchsen von Weissblech gefüllt, mit Wasser übergossen und die Büchsen dann verlöthet. Die Blechbüchsen werden in feste mit Reifen beschlagene Kisten oder Fässer von Holz verpackt und so dem Transport übergeben.

Eigenschaften des Phosphors. Der unter Wasser aufbewahrte und vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Phosphor ist farblos, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt und durchscheinend. Sein spec. Gewicht ist 1,83 bis 1,84. Bei mittlerer Temperatur ist Stangenphosphor weich wie Wachs; in der Kälte ist er spröde. Man kann ihn fein zertheilt erhalten, wenn man ihn unter Wasser schmilzt und dies dann bis zum Erstarren des Phosphors schüttelt. Der Phosphor schmilzt bei 44 bis 45°, siedet bei 290° und verdampft schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Phosphor löst sich in Form von Phosphordampf in sehr geringer Menge in Wasser, in Alkohol und Aether ist er sehr schwer löslich, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Phosphorchlorid; er löst sich auch in geringer Menge in fetten und ätherischen Oelen. Bis auf 75° erhitzt, entzündet sich der Phosphor an der Luft; auch bei der Reibung muss diese Temperatur erreicht werden, ehe eine Entzündung eintritt; der rothe oder amorphe Phosphor entzündet sich durch Reibung nicht oder erst, nachdem er wieder in den gewöhnlichen Phosphor übergeführt worden ist, wozu eine Temperatur von ungefähr 300° gehört. — Ausser zur Herstellung von Zündmitteln findet der Phosphor bei der Bereitung gewisser Theerfarbstoffe und als Zusatz zu gewissen Legirungen (Phosphorbronze), so wie zur Fabrikation von Phosphorsäure Anwendung.

Amorpher oder rother Phosphor. Die Umwandlung des gewöhnlichen in rothen Phosphor erfolgt, wenn man den gewöhnlichen Phosphor bei Abschluss von Luft und Wasser längere Zeit auf etwa 250° erhitzt. Im Grossen stellt man ihn in dem von Albright in Birmingham empfohlenen Apparate dar. Ein Gefäss *g* (Fig. 514) von Glas oder Porzellan wird ungefähr bis auf $^5/_6$ mit Phosphorstückchen angefüllt und bis auf 230 bis 250° erhitzt. Das Gefäss *f* steht in einem Sandbad *e*, welches durch ein Sandbad *b* erwärmt wird. Das Gefäss *g* ist durch einen aufgeschraubten Deckel *m* verschlossen. Von dem Deckel führt ein mit einem Hahn *k* versehenes gebogenes Rohr *i* in ein Gefäss *n*, welches Wasser oder Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt) enthält. Durch dieses Rohr entweicht im Anfang des Erhitzens die über dem Phosphor in *g* befindliche Luft. Sobald dies geschehen, wird der Hahn *k* geschlossen und das Erhitzen fortgesetzt, bis der Phosphor vollständig in die amorphe Modification übergegangen ist. Nach dem Erkalten des Apparates entfernt man den amorphen Phosphor aus dem Gefäss *g*, reibt ihn unter Wasser zu einem feinen Brei und kocht mit Aetznatronlauge, welche den gewöhnlichen Phosphor löst und ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas in lösliches unterphosphorigsaures Natrium überführt. Das zurückbleibende Pulver wird durch Waschen gereinigt und getrocknet.

Fig. 514.



Eigenschaften. Der rothe Phosphor, ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes Pulver, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, bleibt an der Luft unverändert, und lässt sich, bis zum Siedepunkte des gewöhnlichen Phosphors (290°) erhitzt, wieder in letzteren überführen. Er ist nicht giftig. Mit trockenem Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet sich der rothe Phosphor, ohne zu explodiren. Mit Kaliumchlorat verpufft er leicht und heftig. Mit Bleisuperoxyd verpufft er beim Zusammenreiben schwach, beim Erwärmen unter heftiger Explosion. In Pulverform geschieht der Transport ohne Gefahr in Blechbüchsen.

Zündmittel.

Geschichte. Die Römer haben Epheu- und Lorbeerholz aneinander gerieben und die glimmenden Holzspäne zum Anzünden dürren Laubes benutzt. Zu Titus Zeiten war es üblich, die Spitze eines Schwefelstängelchens in vermodertes Holz zu stecken und durch Reibung an Steinplatten Feuer zu erzeugen. Das 14. Jahrhundert kannte bereits den Gebrauch des Stahles, Feuersteins und Zunders oder Schwammes.

Das sog. chemische Feuerzeug oder die Tauch- oder Tunkzündhölzchen von Chancel wurden bereits im J. 1812 in Wien fabricirt (100 Stück Hölzchen kosteten damals 2 Mark); es waren Hölzchen, deren geschwefeltes Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat und Rohrzucker (und Zinnober als Farbe) überzogen war, die beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpuffend, die Entzündung der derunterliegenden Schwefelschicht und diese wieder dem Holze mittheilte. Man bediente sich kleiner Gläser, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielten. Die ersten wirklichen Reibzündhölzchen kamen unter dem Namen Congreve'sche Streichhölzer um's Jahr 1832 auf. Sie enthielten über dem Schwefel einen Ueberzug von 1 Th. Kaliumchlorat und 2 Th. grauem Schwefelantimon mit einem geeigneten Bindemittel (Leim oder arabischem Gummi) aufgetragen. Sie entzündeten sich, indem man sie zwischen zwei Flächen von Sandpapier, welche mit den Fingern zusammengepresst wurden, hindurchzog. — 1809 suchte Derépas die grosse Entzündlichkeit des Phosphors durch Zertheilen desselben durch Magnesia zu verringern. Ein deutscher Student Kammerer stellte 1833 die ersten Phosphorstreichhölzchen her [1]). Dann wurden von Moldenhauer in Darmstadt Phosphorzündhölzer fabricirt (J. 1866, 747). Irinyi hat in anderer Weise im J. 1835 Phosphorzündhölzer hergestellt (vgl. J. 1894, 119). Im J. 1835 wurde durch Trevany das Kaliumchlorat zum Theil durch eine Mischung von Mennige und Braunstein, 1837 durch Preshel gänzlich durch das braune Bleisuperoxyd oder durch ein Gemenge von Mennige und Salpeter (oder auch Bleisuperoxyd und Bleisalpeter) ersetzt. Von dieser Zeit an stammt der grosse Aufschwung der Zündwaarenindustrie.

Die Fabrikation der phosphorhaltigen Reibzündhölzchen zerfällt in 1) die Herstellung der Holzdrähte, 2) die Bereitung der Zündmasse, 3) das Betupfen, Trocknen und Verpacken derselben.

Als Holz dient Fichten-, Aspen-, seltener Föhren-, Linden-, Birken-, Weiden- und Pappelholz. Zur Bereitung der Zündmasse wird Leim, Dextrin o. dgl. mit Wasser bis zum dünnen Syrup aufgelöst, bis auf 50° erwärmt und dann der Phosphor nach und nach eingerührt und mit dem Rühren fortgefahren, bis aller Phosphor zu einer weissen salbenähnlichen Emulsion vertheilt ist. Zu dieser Masse setzt man hierauf die übrigen, vorher fein zerriebenen Zusätze unter sorgfältigem Umrühren. Das beste Verhältniss scheint $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Phosphor zu sein, vorausgesetzt, dass man die Masse auf die gewöhnliche Art durch Schmelzen des Phosphors in Leimlösung u. dgl. darstellt.

Als Beispiele der Zusammensetzung der Zündmassen seien folgende Vorschriften angeführt:

1.	Phosphor	1,5 Th.	
	Senegalgummi	3,0 „	
	Kienruss	0,3 „	
	Mennige	5,0 „	Das Gemisch beider eingetrocknet.
	Salpetersäure von 40° B.	2,0 „	
2.	Phosphor	3,0 Th.	
	Senegalgummi	3,0 „	
	Bleisuperoxyd	2,0 „	
	Sand und Smalte	2,0 „	

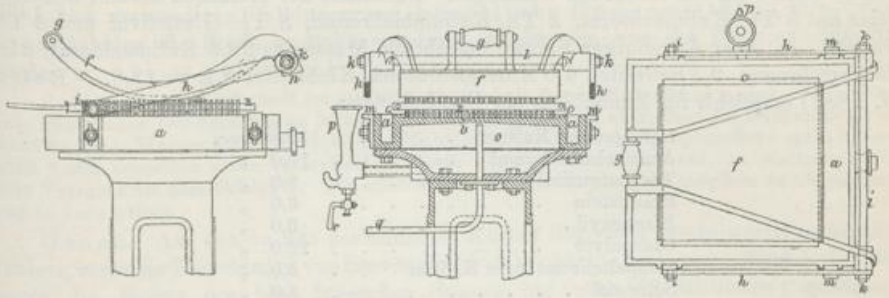
Um die Hölzchen an dem einen Ende mit Schwefel und mit der Zündmasse überziehen zu können, müssen sie in hinreichender Entfernung von einander befestigt sein. Hierzu dienen kleine Brettchen von etwa 30 cm Länge und 10 cm Breite, deren obere Seite der Quere nach mit 50 rinnenförmigen Vertiefungen versehen ist, von solcher Breite und Tiefe, dass gerade ein Hölzchen hineingeht. Eine Arbeiterin fährt mit einer Handvoll Hölzchen über das Brett, so dass in jeder Furche ein Hölzchen bleibt, legt dann ein zweites Brettchen darauf u. s. f. Man schraubt die Brettchen fest, sobald 20 bis 25 derselben über einander gelagert sind, nachdem die vorderen Enden der Hölzchen durch Aufstossen auf eine gerade Fläche in eine Ebene gebracht sind. Neuerdings wird die Arbeit des Hölzchensteckens mittels Maschinen verrichtet.

1) Vgl. W. Jettel: Die Zündwaarenfabrikation (Leipzig, 1897).

Der zum Schwefeln der Hölzer bestimmte Schwefel wird in einem flachen vierseitigen Kasten, in dessen Mitte ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man bringt so viel Schwefel in den Kasten, dass der flüssige Schwefel fortwährend etwa 1 cm hoch die Platte bedeckt, in welchen man die Enden sämmtlicher in einen Rahmen eingespannter Hölzchen eintaucht, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert nach dem Herausnehmen den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück. Neuerdings wird statt Schwefel Stearinsäure oder Paraffin verwendet. Das Auftragen der Zündmasse (Tunken) geschieht auf dieselbe Weise wie die des Schwefels, nur befindet sich die Phosphormischung in dünner Schicht gleichmässig ausgebreitet auf einer völlig horizontal liegenden Steinplatte. Empfehlenswerth sind die Massirungsmaschinen von C. Beck in Cassel und von G. Sebold in Durlach[1]).

Bei dem Tunkapparate von Roller befindet sich die Zündmasse in einer gusseisernen Pfanne *a* (Fig. 515 bis 517); in der Mitte derselben ist eine erhöhte, abgehobelte Platte *b* in zwei Leisten *c* angebracht, auf welcher mittels eines Lineales die Zündmasseschicht in bekannter Weise aufgetragen wird. In diese gleichmässig dicke

Fig. 515. Fig. 516. Fig. 517.



Schicht werden die in Rahmen *z* gespannten Hölzchen mit der zu tunkenden Seite hineingelegt. Um alle Hölzchen, selbst bei mangelhaft eingelegten oder krumm gespannten Rahmen, gleich tief zu tunken, wird die gebogene Platte *f* am Griffe *g* gefasst und über den gefüllten Rahmen herübergewalzt, wobei das Gewicht der Platte *f* etwaige aus der Ebene hervorstehende Hölzchen hinunterschiebt, sämmtliche Hölzchen des Rahmens auch sicher bis auf die gehobelte Fläche der Tunkplatte *b* heruntergedrückt. Zur Führung der Pressplatte *f* dienen die zwei Gegenlenker *h*, welche sich um die Zapfen *i* drehen und den Gelenkpunkt *k* in einem der Cycloide angenäherten Kreisbogen führen. In der Ruhestellung steht die Pressplatte *f* in etwa lothrechter Lage hinter dem Tunktische, indem sich die Gegenlenker *h* auf die Winkel *m* auflegen, die Pressplatte *f* sich um den Verbindungsbolzen *l* dreht und die Knaggen *n* sich an der Pfannenwand stützen. Der hohle Raum *o* der Tunkpfanne, unten durch den Fuss geschlossen, dient zur etwaigen Anwärmung der Zündmasse durch warmes Wasser, Dämpfe, heisse Luft o. dgl. Der Trichter *p* dient zum Einfüllen des warmen Wassers bez. zum Ablassen des kalt gewordenen mittels des Hahnes *r*. Das Röhrchen *q* dient zum Aus- und Einlassen der Luft beim Füllen bez. Entleeren und gleichzeitig als Ueberlaufrohr.

Die sog. Salon- oder Irishölzchen werden nach dem Trocknen der Zündmasse mit gefärbten Harzlösungen überstrichen und oft zuletzt mit Collodiumlösung überzogen. Zündhölzer mit gelbem Phosphor werden nur noch verhältnissmässig wenig hergestellt und wohl bald durch die mit rothem Phosphor verdrängt werden.

Zündhölzer mit amorphem Phosphor. Die sog. Antiphosphorfeuerzeuge sind i. J. 1848 von R. Böttger in Frankfurt a. M. vorgeschlagen und dann

1) Vgl. J. 1879, 1269 u. 1270; 1880, 950; 1884, 1310.

von Fürth in Schüttenhofen, Lundström in Jönköping (Schweden) u. A. hergestellt[1]).

Die Zündhölzchen bestehen a) aus Zündhölzchen, deren Zündmasse nur in einer mit einem Bindemittel angemachten Mischung von Schwefelantimon und Kaliumchlorat besteht, und b) aus amorphem Phosphor, welcher unter Zusatz eines rauhen, die Reibung vergrössernden Körpers mit Leim gemengt auf Pappe oder Holz oder an das entgegengesetzte Ende des Zündhölzchens befestigt ist. Die Reibfläche besteht aus einer Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glas und 1 Th. Leim. Zu dieser Art von Zündhölzern gehören die sog. schwedischen Zündhölzer; den Anfang zu dieser Industrie gab Lundström in Jönköping. Auch in Deutschland werden die Sicherheitshölzchen in grossen Massen hergestellt. Nach Jettel verwendet man zum Bestreichen der Reibfläche an den Schachteln ein Gemenge aus gleichen Theilen amorphem Phosphor, Schwefelkies und Schwefelantimon. Zum Bestreichen von 1000 Schiebeschachteln (je 50 Hölzchen Inhalt) auf beiden Seiten reichen etwa 80 g des trockenen Gemenges. Die Masse der Hölzchen besteht beispielsweise aus 5 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Glaspulver und 2 Th. Gummi. In einer Augsburger Fabrik besteht die Masse aus 59,3 Kaliumchlorat, 21,6 Baryumchromat, 2,3 Schwefel, 4,0 Mineralsubstanz, Klebmittel u. s. w. 12,8. — Rossel (J. 1881) empfiehlt für Zündhölzer ein Gemisch von:

Chlorsaurem Kalium	53,8 Proc.
Arabischem Gummi	10,0 „
Tragantgummi	3,0 „
Braunstein	6,0 „
Eisenoxyd	6,0 „
Glaspulver	12,0 „
Doppeltchromsaures Kalium	5,0 „
Schwefel	3,0 „
Kreide oder Colophonium	1,2 „

Um das Nachglimmen der Hölzer zu verhüten, werden sie vor dem Tunken mit einer Lösung von Ammonphosphat, Alaun u. dgl. getränkt, der meist ein rother Farbstoff zugesetzt wird.

Wiederholt wurden phosphorfreie Zündmassen empfohlen, welche an jeder Reibfläche entzündlich sind, z. B. von Priester (J. 1897):

60 Proc.	chlorsaures Kali,
8 „	Acaroidharz,
4 „	doppeltchromsaures Kali,
12 „	Klebstoff (Leim, Gummi, Dextrin), in der vierfachen Menge Wasser gelöst,
16 „	indifferente Füllstoffe (feiner Sand, Glasmehl, Zinkweiss, Ultramarin, Eisenoxyd).

Nach Simonet (J. 1894) wird für giftfreie, an jeder rauhen Fläche anzureibende Zündhölzchen vorzugsweise chlorsaures Kali und chromsaures Kali als Sauerstoffquelle verwendet, während schwefelsaurer Baryt als indifferentes, körpergebendes Material dient und Gummi die Verbrennung nährt, bis sie sich auf das Holz fortgepflanzt hat, und gleichzeitig auch die Rolle des erforderlichen Bindemittels spielt. Die genügend leichte Entzündlichkeit dieses Satzes wird durch einen Zusatz von etwas Zinkstaub vermittelt, welchen man vorher in einer Reibschale mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors verrieben hat. Folgendes Mengenverhältniss wird empfohlen:

Chlorsaures Kali	24 Th.
Chromsaures Kali	3 „
Schwefelsaurer Baryt	9 „
Antimonsulfid (Kermes)	3 „
Gummi arabicum	5 „
Mit etwas rothem Phosphor zusammengeriebener Zinkstaub	9 „

1) J. 1877, 1128; 1881, 1053; 1882, 1137.

Gans (J. 1899) empfiehlt:

10	bis 15	Proc.	$CuBaS_4O_6$,
9	„ 10,5	„	Gyps,
3,7	„ 3,8	„	Schwefel,
3,7	„ 5,1	„	Schwefelkies,
11	„ 12	„	Gelatine und
57,5	„ 59,0	„	chlorsaures Kalium.

Sie entzündet Paraffin sehr leicht, ihre Entflammungstemperatur liegt schon bei 90 bis 100°, sie bedarf weder einer scharfen Reibfläche noch des Zusatzes von amorphem Phosphor zur besseren Zündung, zündet vielmehr schon am Rockärmel und an gewissen polirten Flächen.

Bis jetzt haben diese Art Hölzer nur wenig Verbreitung gefunden.

Phosphate, künstliche Düngmittel.

Seitdem Liebig die grosse Bedeutung der Phosphorsäure, des Stickstoffes (als Salpetersäure und Ammoniak) und des Kalis für den Pflanzenwuchs nachgewiesen hat, ist die Landwirthschaft mehr und mehr dazu übergegangen, neben dem bis dahin ausschliesslich verwendeten Stalldünger sog. künstliche Düngemittel zu verwenden, um dem Boden die Stoffe zurückzuerstatten, welche ihm von den Pflanzen entzogen werden[1]).

Poudrette. Wiederholt ist versucht Abortinhalt durch Eintrocknen o. dgl. in die Form eines künstlichen Düngemittels zu bringen. Berücksichtigt man aber, dass der Grubeninhalt im Mittel 96 Proc. Wasser und nur 0,35 Proc. Stickstoff nebst 0,2 Proc. Phosphorsäure enthält, dass somit 1 cbm desselben einen theoretischen Werth von nur etwa 5 Mk. hat, so erscheinen alle diese Versuche als aussichtslos[2]). Die städtischen Abfallstoffe sind wo möglich durch Berieselung zu verwerthen.

Guano. Auf den an den peruanischen Küsten liegenden Inseln waren mehr oder weniger zersetzte Excremente von Seevögeln bis 60 m hoch abgelagert. Noch i. J. 1853 wurde die Menge des hier lagernden Guanos auf etwa 12 Millionen t geschätzt, jetzt sind diese Lager bereits fast völlig erschöpft, doch sollen einige neue Lager entdeckt sein. Der Guano enthält:

	I	II	III
Salmiak	2,25	6,50	4,2
Harnsaures Ammoniak	12,20	3,244	9,0
Oxalsaures Ammoniak	17,73	13,351	10,6
Phosphorsaures Ammoniak	6,90	6,250	6,0
Kohlensaures Ammoniak	0,80	—	—
Humussaures Ammoniak	1,06	—	—
Phosphorsaure Ammon-Magnesia	11,63	4,196	2,6
Phosphorsaures Natron	—	5,291	—
Phosphorsauren Kalk	20,16	9,940	14,3
Oxalsauren Kalk	1,30	16,360	7,0
Kohlensauren Kalk	1,65	—	—
Chlornatrium	0,40	0,100	—
Schwefelsaures Kali	4,00	4,227	5,5
Schwefelsaures Natron	4,92	1,119	3,8
Wachsartige Substanz	0,75	0,600	—
Sand und Thon	1,68	5,904	4,7
Wasser	4,31	22,718	32,3
Organische Substanz	8,26		
	100,000	100,000	100,0

1) Der Verbrauch künstlicher Düngemittel in Deutschland ist sehr bedeutend. Die Production an Superphosphaten beträgt etwa 6 bis 8 Mill. hk und an Thomasmehl etwa 3 Mill. hk. Die Production an Knochenmehl soll 80 000 t betragen.

2) Vgl. F. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung (Braunschweig, 1882). — Derselbe: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 2. Aufl. (Berlin, 1900).

Eine neuere Analyse von Peruguano ergab (J. 1885, 271):

$Ca_3P_2O_8$	31,759 Proc.	P_2O_5 = 15,552 Proc.
$Mg_2P_2O_7$	1,568	
$MgSO_4$	0,838	
$CaSO_4$	10,113	
$CaCO_3$	1,612	
NaCl	7,238	
$Fe_2O_3 . Al_2O_3$	0,598	
Unlösliches	3,840	
Wasser	16,175	
$C_5H_3(NH_4)N_4O_3$	3,122	
NH_4NO_3	1,499	
$(NH_4)_2CO_3$	2,823	
Organische Substanz	13,815 = 2,513 N = 3,052 NH_3	
	100,000 = 5,075 = Gesammt-N = 6,163 NH_3.	

Guano von Mejillones enthält etwa 70 Proc. Tricalciumphosphat und nur 0,3 bis 0,8 Proc. Stickstoff, Avesguano von den Avesinseln an der Küste von Venezuela 45 bis 50 Proc. Phosphat und 0,3 bis 0,4 Proc. Stickstoff (J. 1883, 379). Guano von Sydney-Island enthält 34 Proc. Phosphorsäure und nur 0,28 Proc. Stickstoff, Guano vom Cap Vert 11 Proc. Phosphorsäure und 0,3 Proc. Stickstoff. (J. 1880, 337; 1884, 365.)

Der Guano wird gepulvert und gesiebt angewendet, meist aber vorher noch „aufgeschlossen", d. h. mit Schwefelsäure (Kammersäure) vermischt, um alle Phosphorsäure wasserlöslich zu machen. Das breiige Gemisch wird beim Abkühlen fest, da das Wasser mit dem gebildeten schwefelsauren Calcium Gyps bildet; es wird daher nochmals gepulvert und gesiebt.

Knochenmehl. Da Fett die Wirkung des Knochenmehles stark verlangsamt, so werden die Knochen durch Dämpfen, besser durch Benzin entfettet (s. Fett), dann feingemahlen. Nach Stoklasa (J. 1890) enthielt Knochenmehl, welches durch Dämpfen der Knochen unter Druck von 2,5 Atm. während 70 Minuten gewonnen war, 8 Proc. Wasser und

Kohlenstoff	15,12 Proc.	Glutin und Chondrin 28,52
Wasserstoff	2,01	
Sauerstoff	7,64	
Stickstoff	3,75	
Fett	7,62	
P_2O_5	20,90	
CO_2	2,29	
SiO_2	1,24	
SO_3	0,03	
Fluor	0,11	
Chlor	Spuren	
Fe_2O_3	1,01	
Al_2O_3	0,61	
CaO	25,61	
MgO	1,50	
Na_2O	0,03	
K_2O	0,01	
Sand	3,51	

Ein Aufschliessen des Knochenmehles findet seltener statt. Man unterscheidet:

1. Gestampfte, rohe Knochenmehle, hergestellt durch Stampfen roher, bez. gekochter Knochen; dieses Knochenmehl wird nur in verhältnissmässig geringen Mengen hergestellt.

2. Gedämpfte Knochenmehle. Diese sollen aus Knochen oder Knochentheilen dargestellt sein, denen mehr oder weniger Fett und Leim, letzteres durch Behandlung mit ge-

spannten Wasserdämpfen, entzogen ist. Hiernach sollten nur zwei Sorten vorkommen: a) wenig entleimte, b) stärker entleimte. Im Handel kommen aber vor: a) wenig entleimte Knochenmehle mit 3 bis 3,5 Proc. Stickstoff und 22 bis 24 Proc. Phosphorsäure; — b) stark entleimte oder kurz entleimte Knochenmehle mit 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff und 27 bis 30 Proc. Phosphorsäure; c) scheinbar wenig entleimte Knochenmehle mit einem Gehalte von 3,5 Proc. Stickstoff und 21 bis 22 Proc. Phosphorsäure. Von diesen Knochenmehlen ist ein grosser Theil keineswegs nur durch Zerkleinerung wenig entleimter Knochen oder Knochentheile, sondern in der Art hergestellt, dass zu aus stark entleimtem Knochenmaterial dargestelltem Mehl einerseits Zusätze von Horn-, Blut-, Ledermehl-, Leimkalk u. dgl., andererseits ausser diesen zuweilen noch Zusätze von Gyps, Austernschalenmehl, Sand u. s. w. gemacht sind. Diese Mehle verdienen den Namen „Knochenmehl" nicht, sie sollten nur als Knochenmehl mit Zusätzen bezeichnet werden, wobei die Natur der Zusätze anzugeben ist, also z. B. „Knochenmehl mit stickstoffhaltigen Zusätzen" u. dgl. (Vgl. J. 1890, 519.)

3. Entfettete, unentleimte Knochenmehle werden aus durch Benzin oder ähnlich wirkenden Mitteln entfetteten ganzen Knochen dargestellt und enthalten an Stickstoff 4,5 Proc. und an Phosphorsäre 22 Proc.

4. Rohe Knochenmehle. Die Knochen dienen zunächst zur Knochenschrot-Fabrikation, die Rückstände hiervon werden mit Benzin entfettet, die entfettete Masse wird zerkleinert und fälschlich als „rohes Knochenmehl" verkauft.

Gefälltes Tricalciumphosphat, sog. Präcipitat, kommt wesentlich nur als Nebenproduct der Knochenleimfabriken in den Handel. (Vgl. J. 1881, 328; 1890, 521.)

Superphosphat. Um die in den natürlich vorkommenden Phosphaten vorhandene Phosphorsäure leicht löslich zu machen, werden sie mit Schwefelsäure gemischt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Das Monocalciumphosphat ist in Wasser leicht löslich, während Bicalciumphosphat, $CaHPO_4$, ziemlich schwerlöslich ist. (J. 1889, 462; 1890, 532; 1891, 411.)

Die wichtigsten Rohstoffe für die Herstellung von Superphosphat bilden jetzt die Phosphorite. Der in der spanischen Provinz Estremadura in grossen Massen vorkommende Phosphorit ist fast reines Phosphat, es kommen aber auch grosse Mengen desselben im Handel vor, welche nur 60 Proc. neben erheblichen Mengen Kieselsäure und kohlensaurem Calcium enthalten. Minder werthvoll sind die im Lahnthale, namentlich bei Staffel (Staffelit) in grossen Mengen vorkommenden Phosphorite (J. 1883, 381). Nachfolgende Analysen zeigen die Zusammensetzung der besseren Lahn-Phosphorite:

	I	II	III	IV	V
Phosphorsäure	33,84	34,48	30,63	34,86	29,19
Kalk	47,31	45,79	42,31	51,97	37,31
Magnesia	0,12	0,16	0,23	0,42	0,18
Kali	0,66	0,58	1,26	1,22	0,15
Natron	0,52	0,42	0,09	1,22	0,18
Eisenoxyd	3,77	6,42	8,22	2,43	4,15
Thonerde	1,67	1,08	2,23	2,22	3,08
Mangansuperoxyd	—	—	—	—	0,54
Kohlensäure	2,75	1,51	2,78	3,24	2,07
Schwefelsäure	—	—	1,07	—	—
Kieselsäure	5,04	4,83	6,61	1,46	1,03
Fluor	2,11	3,45	3,74	2,62	4,88
Chlor	—	—	Spur	Spur	0,03
Wasser	2,74	2,45	3,00	—	3,85
Unlösliches	—	—	—	—	14,99

Gewaltige Mengen von Phosphoriten werden in Nordamerika (besonders Südcarolina und Florida) gewonnen (J. 1891, 408; 1894, 513). Man unterscheidet Phosphatfels (rock phosphate), Flussphosphat, Flussgerölle in Florida, und Land-

phosphat. Ausgedehnte Lager finden sich im Departement Somme in Frankreich und ferner in Westindien (Arubaphosphat) [1]).

Florida-Rock-Phosphat enthielt nach Gilbert (J. 1894):

Wasser (bei 100°)	0,65 Proc.
Wasser (durch Glühen)	2,84
Kalk	49,19
Magnesia	0,24
Eisenoxyd	1,03
Thonerde	1,50
Kieselsäure	3,55
Kohlensäure	2,06
Schwefelsäure	0,19
Phosphorsäure	35,73
Fluor	3,88
Jod	0,01

Phosphat von den Los Roques-Inseln enthielt 0,75 Proc. Chromoxyd. Viele Phosphorite enthalten 5 bis 7 Proc. Fluor (J. 1896, 433).

Coprolithen, die fossilen Excremente der Saurier finden sich im Lias, namentlich in Norfolk und Suffolk (England) und bei Helmstedt (Braunschweig). Letztere enthalten z. B.:

Phosphorsäure	25,7
Kalk	30,2
Eisenoxyd	7,1
Thonerde	6,5
Schwefelsäure	2,1
Kohlensäure	3,8
Kieselsäure	3,6
Wasser und Organisches	7,4
Unlöslich	13,0

Im Allgemeinen schwankt der Gehalt der Coprolithen an Phosphat von 15 bis 70 Proc., so dass sie vor Verwendung zu Superphosphat zu untersuchen sind. Die ausgenutzte Knochenkohle der Zuckerfabriken kommt für die Superphosphatfabrikation nicht mehr in Betracht.

Für die deutsche Superphosphatfabrikation wird besonders Floridaphosphat verwendet, für die Herstellung der Mischdünger auch das minder gehaltreiche Algierphosphat, neuerdings auch das in Tunis gewonnene sog. Gafsaphosphat. Während Floridaphosphat mit 70 bis 80 Proc. phosphorsaurem Kalk eingeführt wird, hat das Algierphosphat nur 60 bis 65 Proc. und das von Tunis sogar nur 55 bis 60 Proc. Tricalciumphosphat. Die letzteren haben aber unter 1 Proc. Sesquioxyde, was selbst bei dem besten Floridaphosphat nur selten erreicht wird, während andere Sorten steigend bis 4 Proc. Sesquioxyde aufweisen. Aus demselben Grunde ist es auch dem Tennesseephosphat nicht gelungen, den deutschen Markt, auf dem nur wasserlösliche Phosphorsäure gehandelt wird, zu erobern, da nicht einmal 4 Proc. Sesquioxyde als Minimalgarantie inne gehalten werden können.

Die Phosphorite werden meist mit Kugelmühlen zerkleinert, dann in bedeckten mit Rührwerk versehenen Aufschliessapparaten (vgl. Fig. 521) mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure (Kammersäure) gemischt und in die darunter befindlichen gemauerten Räume (Aufschliesskammern) entleert, wo die Aufschliessung vollendet wird. Der bei

1) Frankreich lieferte im J. 1896 684 670 t Phosphate, Belgien etwa 250 000 t, Spanien 40 000 t, Norwegen 10 000 t, Nassau etwa 2500 t. Die gesammte Weltproduction an Phosphaten im J. 1896 betrug nach Payen 2 490 000 t, doch dürfte diese Zahl zu hoch gegriffen sein, da die Phosphate von Florida und Südcarolina in der Aufstellung mit 1 300 000 t eingestellt waren. In Wirklichkeit beträgt die gesammte Production der Vereinigten Staaten nach den Angaben der Mineral Industry Band V nur 863 754 t. Dadurch reducirt sich die Weltproductionsziffer auf 2 100 000 t. Hierin ist aber als künstliches Phosphat die Thomasschlacke nicht eingerechnet. (Vgl. J. 1898, 405.)

der Aufschliessung entweichende Fluorwasserstoff wird am einfachsten durch fein zerstäubtes Wasser niedergeschlagen.

Der Sesquioxyde wegen wird meist etwas überschüssige Schwefelsäure angewendet; das Superphosphat musste daher früher vor dem Vermahlen auf grossen Darren getrocknet werden, welche durch den Maschinenabdampf geheizt wurden (J. 1890, 522). Statt dessen verwendet man jetzt meist geschlossene Trockenapparate, welche weniger Raum erfordern und die Unschädlichmachung der HF gestatten.

Nach Milch & Cp. (J. 1898) steht die Feuerungsanlage *M* (Fig. 518 und 519) durch Kanal *N* mit der Trockenkammer *K* in Verbindung, aus welcher durch den Abzug *O* die Verbrennungsproducte, sowie die dem Trockengut entzogene Feuchtigkeit nach dem Schornstein *P* entweichen. Der Raum *L* der Trockenanlage dient zur Auf-

Fig. 518.

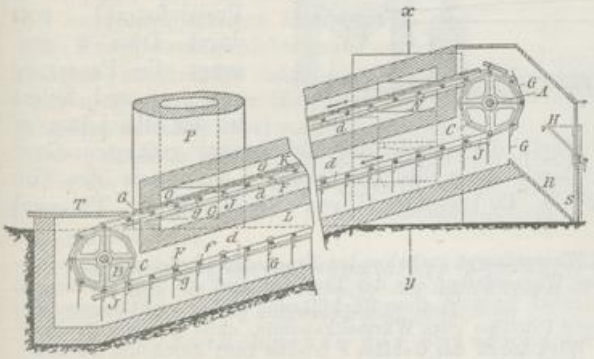
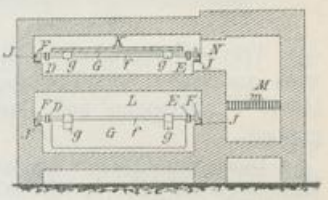


Fig. 519.

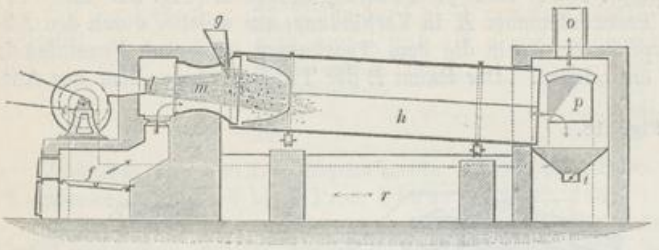


nahme der auf den Wellen *A* und *B* festgekeilten prismatischen Trommeln *C*, welche zur Führung und Bewegung eines endlosen Bandes dienen, das aus Klappengliedern *G* gebildet wird, die sich dachziegel- bez. schuppenartig überdecken und mit Bändern *g* auf Gelenkstangen *f* frei beweglich sind. Diese Stangen *f*, welche an den Enden Laufrollen *F* tragen, die auf Schienen *J* Führung erhalten, sind durch Glieder *d D E* zu einem Bande ohne Ende verbunden, dessen oberer Theil, welcher durch die Lagerung der Trommeln *C* in verschiedener Höhe bei der Bewegung des Bandes in der Pfeilrichtung ansteigt, durch die Heiz- bez. Trockenkammer *K* geführt wird, deren Stirnwände zu diesem Zwecke durchbrochen werden, während der untere Theil des Bandes durch die Kammer *L* zurückläuft. Das Trockengut wird bei *Q* in geeigneter Vertheilung am unteren Ende dem Bande, dessen Klappenglieder *G* geschlossen sind, d. h. schuppenartig auf einander liegen, aufgegeben und mit dem bewegten Bande in und durch die Heizkammer *K* geführt. Die Antriebsgeschwindigkeit des Bandes bez. die Stärke der Trockengutschicht wird dabei so bemessen, dass nach dem Durchgang des Trockengutes durch die Kammer *K* eine vollkommene Trocknung des Gutes erzielt wird. Eine selbstthätige Entleerung des Bandes am oberen Ende und eine Förderung des getrockneten Materials nach dem z. B. durch eine Schiebethür *S* zugänglich gemachten Abfall *R* erfolgt dadurch, dass die Klappenglieder *G* nach Ueberschreiten der Mittelachse der oberen Prismentrommel *C* um ihre Gelenkbolzen *f* nach unten klappen; hierbei treffen sie gegen den Anschlag *H*, wodurch eine Entleerung bez. ein Abklopfen der einzelnen Klappen erzielt wird. In dem unteren Theil des Bandes, welcher durch die Kammer *L* leer zurückläuft, hängen die Klappenglieder *G* frei nach unten, um sich selbstthätig wieder an die Prismenflächen der unteren Trommel *c* auf der Achse anzulegen, so dass

bei der Beschickungsöffnung Q der Abdeckung T die Klappen wieder dachziegelartig einander überdecken und eine volle Fläche für das aufzubringende Trockengut darbieten. — Merck & Cp. (J. 1895) empfehlen einen Schachttrockner mit Schüttelkasten.

Der Trommeltrockenapparat von Möller und Pfeiffer (J. 1897) wird in mehreren Superphosphatfabriken verwendet. Das feuchte Superphosphat wird durch einen heissen Luftstrom in den Drehcylinder h (Fig. 520) geführt; die trockene Masse wird bei i abgezogen. Der durch Gebläse e gelieferte Pressluftstrahl tritt durch Düse l aus, saugt die Feuergase von f an und liefert in der Mischdüse m das Trockenluftgemisch. Ein Theil der durch das Trockengut geführten Gase wird am Ende der Trommel durch einen Rücklaufkanal r vermittels des Gebläses e abgesogen und durch die Einblasedüse l von Neuem in die Trommel gepresst.

Fig. 520.



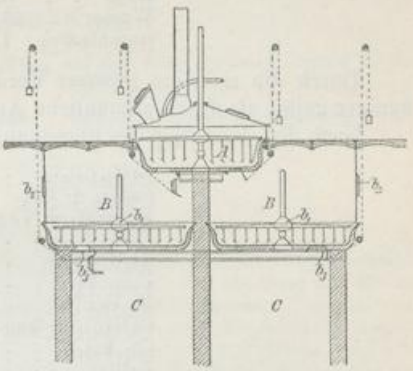
Dieses Zurückführen der viel Wasserdampf enthaltenden Trockenluft erscheint im ersten Moment nicht richtig, da man ja den Wasserdampf aus der Trommel und aus dem Trockengut heraus haben will, und aus diesem Grunde ist wohl diese Rückführung bisher nicht angewendet worden. Trotzdem beruht auf diesem Principe gute Wärmeökonomie, ohne dass der Trockenprocess dadurch verzögert würde. Wird durch das Gebläse e frische Luft durch die Ausblasedüse getrieben, so kann man dann innerhalb der Trommel wohl dieselben Trockenwirkungen erzielen, aber man muss den grossen Luftstrom, welcher durch das Gebläse gefördert wird, ständig von der Aussentemperatur bis zu der in der Mischdüse gewünschten Temperatur erhitzen; ein grosser Theil der zugeführten Wärme geht dadurch verloren, dass dieser Luftstrom aus der Trommel mit erhöhter Temperatur und nicht ganz mit Wasserdampf gesättigt entweicht. Wenn man dagegen die schon einmal durch das Trockengut geführten Gase durch den Rücklaufkanal dem Gebläse e zuführt und von Neuem in die Trommel presst, dann wird durch Zuführung der Feuergase und der in diesen enthaltenen Wärme die Temperatur der rückgeführten Gase erhöht und dadurch die Aufnahmefähigkeit für Wasserdampf wieder gesichert. Die dieser Rückluft zugeführten Wärmemengen werden bei erneuter Durchführung durch die Trommel für die Trocknung wieder nutzbar gemacht. An dem Ende der Trommel wird nur so viel Trockenluft aus der Trommel entfernt, als durch die Feuerstellen neu hinzugeführt werden muss. Es geht mithin von der in dem Brennstoff vorhandenen Wärmemenge, abgesehen von unvermeidlichen Strahlungsverlusten, nur derjenige Theil verloren, welcher zur Erwärmung der Verbrennungsluft von der Aussentemperatur bis zu derjenigen Temperatur, mit welcher die Verbrennungsgase die Trommel verlassen, erforderlich ist. Da nun diese Temperatur wenig über oder unter 100° liegt, so wird theoretisch nur ein sehr geringer Theil der in dem Brennstoff vorhandenen Wärmemenge verloren gehen, während die übrige Wärme zur Verdampfung und zur Erwärmung des Trockengutes von der Temperatur beim Eintritt bis zur Temperatur beim Austritt nutzbar gemacht wird. In der That hat sich ergeben, dass 1 k Kohle 8 k Wasser verdampft und zwar bei einem Material, aus welchem nur etwa 7 bis 8 Proc. Wasser ausgetrieben wird, bei welchem also die Wärmemenge zur Erwärmung des Materials von der Anfangstemperatur bis zur Ausfallstemperatur sehr gross ist.

Flecken (J. 1899) empfiehlt das Trocknen von Superphosphat in der Aufschliesskammer mit heisser Luft. — Lorenzen (J. 1899) bringt unter die Mischmaschine A (Fig. 521), in welcher Phosphat mit Schwefelsäure gemengt wird, flache Trockenschalen B.* Zum Zweck der Wärmezufuhr ist dieselbe mit einer Heizvorrichtung (Hohlraum o. dgl.) umgeben und besitzt zum Vertheilen und zum endlichen Heraus-

kehren der Masse ein Rührwerk b_1 mit besonderem Antrieb. Die Entleerungsklappen b_3 zur Aufschliesskammer C sind zum Schliessen und Oeffnen mit Zugleinen b_2 mit Gegengewichten versehen.

Scharff & Cp. (J. 1897 u. 1898) haben gefunden, dass sich das Superphosphat in dem warmen, erstarrten Zustande, wie es sich in den Aufschliesskammern befindet, in feine Schichten schneiden lässt, welche, der Luft ausgesetzt, in Pulver zerfallen. Man schneidet also das Superphosphat in dem Zustande, wie es die Aufschliesskammern verlässt, durch geeignete Mittel in sehr dünne Schichten. In der Praxis wird das Verfahren derartig ausgeübt, dass man das Superphosphat in einen Trichter bringt und an dessen unterem Ende schnell rotirende Messer dünne Schichten von dem Superphosphat abschneiden oder gleichsam abschaben oder abkratzen lässt. Die dünnen Schichten zerfallen dabei sofort in ein feines Pulver, welches durch eine grosse Oberfläche die Verdunstung des in ihm enthaltenen Wassers begünstigt. — Das Verfahren soll sich bewähren.

Fig. 521.



Zur Herstellung des sog. Doppelsuperphosphates wird — zur leichteren Verfrachtung — aus dem verdünnten Gemenge von Lahn-Phosphorit mit Schwefelsäure der Gyps abgeschieden und die Lösung eingedampft (J. 1882, 387).

Das sog. Zurückgehen der Superphosphate[1]), d. h. das Wiederunlöslichwerden der wasserlöslichen Phosphorsäure wird besonders auf die Bildung von Eisen- und Thonerdephosphat zurückgeführt. Knop findet, dass die Verbindung $CaH_4(PO_4)_2$ in concentrirten Massen leicht $CaHPO_4$ ausscheidet und so das Zurückgehen veranlasst. Nach Schucht bildet sich beim Aufschliessen eisenhaltiger Phosphate:

$$3(Fe_2O_3 . P_2O_5) + 6H_2SO_4 = (Fe_2O_3 . P_2O_5 ; 4H_3PO_4) + 2Fe_2(SO_4)_3.$$

Das Eisenoxyd tritt nun im Superphosphat, soweit es die freie Säure zulässt, mit dem sauren phosphorsauren Kalk in Reaction, wodurch ein bleibender wasserhaltiger, gallertartiger Niederschlag entsteht, welcher Vorgang scheinbar nach

$$CaH_4(PO_4)_2 + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 . P_2O_5 + CaSO_4 + 2H_2SO_4$$

verläuft. Dieser Niederschlag wird im Superphosphat nach und nach ganz unlöslich, was sich Gruber dadurch erklärt, dass diesem phosphorsauren Eisenoxyd in Folge der Auskrystallisation des amorphen schwefelsauren Kalks das Constitutionswasser entzogen wird. Hiernach ist es auch erklärlich, dass man schlecht aufgeschlossenes Superphosphat nach einigen Wochen nicht mehr durch weiteren Säurezusatz verbessern kann.

Von einem Doppelsuperphosphat der unter I angegebenen Zusammensetzung wurden durch Auslaugen mit kleinen Mengen Wasser auf dem Filter die unter II angegebenen Mengen gelöst, die unter III aber, als 20 g der Probe sofort mit 1 l Wasser behandelt wurde:

1) J. 1880, 338; 1881, 323; 1882, 389; 1883, 383 u. 386; 1884, 367; 1885, 270 u. 272; 1886, 44; 1887, 300; 1889, 462; 1890, 532; 1891, 411; 1899, 443.

	I	II	III
P_2O_5	49,90	47,20	45,8
SO_3	1,20	1,20	1,2
SiO_2	0,50	—	—
CaO	17,24	15,20	14,7
MgO	1,15	1,12	1,11
Fe_2O_3	2,87	1,32	0,66
Al_2O_3	1,38	1,33	1,38
Na_2O	0,40	0,40	0,40
Wasser	23,52	—	—
Organisches	1,53	—	—

Durch die sofortige grössere Verdünnung wurden somit 1,4 Proc. Phosphorsäure weniger gelöst als durch allmähliche Auslaugung.

Nach dem Verhalten des Phosphates berechnet Otto folgende Verbindungsformen:

$CaH_4(PO_4)_2$	60,0	Proc.
$CaSO_4 + 2aq.$	2,88	„
$MgHPO_4 + 7aq.$	6,82	„
$FeH_6(PO_4)_3$	5,725	„
$Al_2H_3(PO_4)_3$	4,427	„
Freie P_2O_5	2,21	„
$Na_2H(PO_4)$	0,89	„
$CaHPO_4 + 2aq.$	5,087	„
$Ca_3(PO_4)_2$	0,681	„
$FePO_4$	0,614	„
Fe_2O_3	1,55	„
Al_2O_3	0,05	„
SiO_2	0,5	„

Eine sehr wichtige Phosphorsäurequelle bilden die basischen Schlacken (S. 208).

Nach Analysen von Bücking und Linck (J. 1887) enthielt die Entphosphorungsschlacke 1. ein hexagonal krystallisirendes Mineral, welches sie als apatitähnlich bezeichnen; dasselbe besitzt rein 36,8 Proc. P_2O_5; 2. ein monoklines Mineral von blauer Farbe und starkem Diamantglanz, welches der Analyse nach aus

$$4\,Ca_3P_2O_8 + 3\,Ca_3SiO_5$$

zu bestehen scheint; dasselbe besitzt rein 31,2 Proc. P_2O_5; 3. ein rhombisches Mineral von gelblicher Farbe, dessen Zusammensetzung sich annähernd mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt; dasselbe besitzt rein 38,8 Proc. P_2O_5. Von den drei krystallinischen Bestandtheilen, welche die Thomasschlacke zusammensetzen, besitzt die hexagonale (apatitartige) bei Weitem die geringste Citratlöslichkeit. Die blaue Substanz von der Zusammensetzung $4\,Ca_3P_2O_8 + 3\,Ca_3SiO_5$ und die braungelbe, deren Zusammensetzung sich fast genau mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt, verhalten sich hinsichtlich ihrer Citratlöslichkeit ziemlich gleich; es scheint sogar das Tetracalciumphosphat trotz seines hohen Gehaltes an P_2O_5 auch procentisch am günstigsten dazustehen. Mit diesen Resultaten stimmt die Beobachtung überein, dass die in neuerer Zeit gewonnenen Schlacken bedeutend weniger von der hexagonalen Substanz enthalten als die früheren. Die Hauptmasse der Phosphorsäure ist in Form des blauen monoklinen Minerals vorhanden. Wenn man bedenkt, dass bei dem Thomasprocess meist mehr oder minder erhebliche Mengen von Sand zugesetzt werden, so bietet diese Erscheinung eine Erklärung dafür, warum eine Substanz, die mit der Phosphorsäure gar nichts zu thun hat, doch die Löslichkeit und damit die Wirksamkeit derselben befördert. (J. 1897, 508.)

Die Vermahlung der Schlacke bot namentlich im Anfang bedeutende Schwierigkeiten. Man begann die Vermahlung auf den gewöhnlichen Phosphatmühlen mit Brechwerk, Walzwerk und wagrecht laufenden Steinen, aber da die Schlacken mit Eisenstücken durchsetzt sind, hatte man gewaltigen Bruch an allen Eisentheilen der Mühlenanlage und colossale Abnutzung der Steine. Eingeschaltete grosse Magnete haben die Uebelstände wohl etwas gebessert, aber man ging doch bei der Vermahlung der Schlacken zu Kollergängen und namentlich jetzt fast allgemein zu sog. Kugelfallmühlen über. Die Abnutzung ist zwar auch bei diesen Mühlen erheblich, aber doch viel geringer wie bei jedem anderen Apparat, und der Kraftverbrauch beträgt wohl kaum die Hälfte wie bei gewöhnlichen Mahlgängen. Man mahlt mit 8 bis 10 Pf., je nach der Beschaffenheit der Schlacke, 75 bis 100 hk in 24 Stunden.

Stickstoffdünger sind ausser Peruguano und Knochenmehl namentlich das schwefelsaure Ammonium (S. 434) und der Chilisalpeter (S. 568), minder wichtig sind eingetrocknetes Blut, Fleischabfälle, Hornspäne, Wollstaub u. dgl. Von Kaliverbindungen werden besonders Chlorkalium und Kainit (S. 450) verwendet.

Untersuchungsverfahren[1]).

Borsäure und Borax.

Die Borsäure kommt vor als Sassolin, H_3BO_3, auf der Insel Volcana, ferner in den Mineralien:

Boracit (Magnesiumborat mit Chlormagnesium) .	mit 62,5	Proc. Borsäure
Rhodicit (Calciumborat), Pandermit	„ 30 bis 45	„ „
Tiza oder Boronatrocalcit (auch in den Mineralien Franklandit und Ulexit vorkommend)	„ 30 bis 44	„ „
Hydroboracit	„ 47	„ „
Tinkal oder Borax (Natriumborat)	„ 36,5	„ „

Rohborax kommt in Valée Saline des Districtes Inyo, Californien, in 16 bis 46 cm mächtigen Schichten vor, bei einem Gehalt von 10 bis 90 Proc. in einem Conglomerat aus Sand und kleinen Krystallen von kohlensaurem und schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium. Unterhalb des Boraxlagers in 1,2 m Tiefe befindet sich eine Borax haltige Lauge, welche zur Zeit nicht benutzt wird. Der aus 0,46 m Tiefe gewonnene Rohborax wird in grossen eisernen Gefässen von 18 bis 23 cbm Inhalt in siedendem Wasser aufgelöst, die geklärte Lösung in Krystallisirgefässe von verzinktem Eisenblech und 9 cbm Inhalt übergezogen, der auskrystallisirte Borax nochmals umkrystallisirt. (J. 1892.)

Die Borsäure findet sich ferner in den heissen Quellen von Sasso bei Siena und vor allem in einem Landstrich zwischen Volterra und Massa maritima in den italienischen Provinzen Pisa und Grosetto, in welchen an vielen Punkten borsäurehaltige Wasserdämpfe aus Klüften und Spalten des Bodens (Soffioni) hervorströmen. Höffer und Mascagni wiesen zuerst 1776 die Borsäure in diesen Dämpfen nach. Es bilden sich kleine Sümpfe *(Fumacchi, Fumarole, Soffioni, Mofetti)*. Seit 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Soffioni fabrikmässig zu gewinnen. Die ersten Lagunen entstanden am Monte Cerboli im Cecinathale. Seit 1854 ist die Borsäuregewinnung in Mittelitalien dadurch vervollkommnet, dass Durval künstliche Soffioni anlegte, indem er Bohrlöcher in den borsäurehaltigen Grund niederbrachte.

Um die Borsäure zu gewinnen, stellt man über den natürlichen Zerklüftungen, aus welchen sich die Fumarolen entwickeln, oder den künstlichen Soffionis, mit Wasser angefüllte Behälter (künstliche Lagunen) her, in welche soviel als möglich Soffioni münden. Sobald das Wasser die nöthige Menge von Borsäure aufgenommen hat, wird es in eine grosse gemauerte Cisterne abgelassen und von hier in die Abdampfpfannen. Zum Abdampfen der Borsäurelösung benutzt man die Wärme derjenigen Soffioni, welche wegen ungünstiger Lage sich nicht zur Anlegung von Lagunen eignen. In den Pfannen setzen sich noch verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Gyps ab. Sobald die Lösung ein spec. Gewicht von 1,07 bis 1,08 bei 80° zeigt, bringt man sie in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Krystallisirgefässe, in welchen sich die Borsäure krystallinisch absetzt. Man reinigt die Borsäure durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle. Ausser Toscana liefert die Insel Vulcano Borsäure in den Handel; Italien führte im J. 1890 2513 t Borsäure aus.

Borsäure aus Boronatrocalcit. Boronatrocalcit wird gepulvert und mit Salzsäure zersetzt. Die Auflösung wird durch ein Rührwerk oder ein Rührgebläse unterstützt. Den erforderlichen Zusatz an Salzsäure ermittelt man bei jeder Post durch Vorversuche. Das Erwärmen wird durch direct einströmenden Dampf bewirkt. Die Mutterlauge lässt sich längere Zeit zu neuen Lösungen verwenden, indem man nur so viel ausscheidet, als nöthig ist, um die heisse Lösung auf einem durch Erfahrung bestimmten spec. Gewicht zu erhalten. Die Krystallisation der Borsäure geschieht in Holzbottichen; die Säure wird durch Ausschleudern und Auswaschen gereinigt. An

1) J. 1889, 466; 1893, 441; 1894, 517; 1895, 483; 1897, 511; 1898, 408; 1899, 444.

Stelle der Salzsäure kann besonders für Stassfurtit Schwefelsäure verwendet werden. — Die chemische Fabrik Bettenhausen will die Borsäuremineralien mit Kohlensäure aufschliessen (J. 1893).

Reine Borsäure wird durch Umkrystallisiren der raffinirten Säure aus Wasser hergestellt. Als Krystallisirgefässe werden Steingutgefässe gewählt. Um die reine Borsäure in die grossblättrige Form überzuführen, wird eine nicht ganz gesättigte, heisse Lösung in vorgewärmte Thongefässe von etwa 150 *l* Inhalt eingefüllt. Diese Gefässe sind vorher mit einer genügend dicken Schicht schlechter Wärmeleiter umgeben, sie werden ferner mit passendem Deckel bedeckt und auch hier vor rascher Abkühlung geschützt. Nothwendig ist ausserdem, dass die Gefässe an einem gegen Erschütterungen geschützten Orte aufgestellt sind. Nach 8 bis 12 Tagen findet sich alsdann die Borsäure in der gewünschten Form auskrystallisirt.

Eigenschaften und Verwendung. Die gereinigte krystallisirte Borsäure, H_3BO_3, verliert bis über 100° erhitzt einen Theil ihres Krystallwassers, ohne zu schmelzen, wobei sie in Metaborsäure, HBO_2, übergeht, während der Rest des Wassers erst in der Glühhitze beim Schmelzen ausgetrieben werden kann. Nach dem Erkalten erscheint die geschmolzene Säure (B_2O_3) als ein sprödes Glas. 1 Th. Borsäure löst sich in 25,6 Th. Wasser bei 15° und in 2,9 Th. bei 100°. Die Borsäure ist eine feuerbeständige Säure und treibt, mit schwefelsauren Salzen erhitzt, aus letzteren die Schwefelsäure aus. Mit Alkoholdämpfen und mit Hochdruckwasserdämpfen verflüchtigt sie sich. — Die Borsäure wird hauptsächlich zur Fabrikation des Borax, zum Glasiren gewisser Porzellanarten, zum Tränken der Dochte bei der Stearin- und Paraffinkerzenfabrikation verwendet. Ausserdem dient sie zur Darstellung von Flintglas und künstlichen Edelsteinen. Seit d. J. 1859 benutzt man auch die Borsäure bei der Fabrikation des Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Vert-Guignet (s. d.). Die fleischconservirenden Eigenschaften der Borsäure finden in den schwedischen Präparaten Aseptin und Amykos Verwerthung.

Borax. Der Borax oder das borsaure Natrium, $Na_2B_4O_7$, findet sich fertig gebildet in der Natur in einigen Seen von Indien, China, Persien, auf Ceylon, namentlich in dem See Teschu-Lumbu in Gross-Tibet. Ausserdem kommt er (neben Tiza) an der Grenze der Salpeterfelder in Peru und Bolivien, im *Borax Lake* [1]) und im *Pyramid Lake* in Californien vor. Der durch Verdunstung durch die Sonnenwärme aus dem Wasser der Boraxseen herauskrystallisirte Borax wurde früher in grosser Menge unter dem Namen Tinkal, Tinkana, Swaga oder Pounxa in Europa eingeführt. — Am Boraxsee oder Clear Lake in Nevada wird der boraxhaltige Schlamm aus dem See durch Baggern gewonnen, an der Sonne getrocknet und dann ausgelaugt. Er kommt nach Europa unter dem Namen Nevada-Borax (vgl. J. 1877, 410; 1878, 418; 1892, 395).

Zur Reinigung des Tinkal und des Newada-Borax wäscht man ihn mit 5proc. Natronlauge, löst in siedendem Wasser, gibt auf 100 Th. des zu raffinirenden Salzes 12 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat zu und filtrirt. Die Lösung wird durch Abdampfen bis auf 18 bis 20° B. gebracht und krystallisiren gelassen. Oder man übergiesst denselben mit einer kleinen Menge kalten Wassers und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Proc. Kalkhydrat hinzu. Nach einiger Zeit wird siedendes Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit durchgeseiht. Zu der Flüssigkeit setzt man 2 Proc. Chlorcalcium, seiht wieder durch, dampft die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Seit dem J. 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax mittels Borsäure, wodurch sich der Preis des Borax um $^3/_4$ erniedrigte. Je nach dem Wassergehalt des krystallisirten Borax und seiner Krystallform unterscheidet man 1) den gewöhnlichen oder prismatischen Borax, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$; 2) den octaëdrischen Borax, $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$.

---

1) Das Wasser des Boraxsees enthält im Liter 35,23 g feste Bestandtheile, darunter 3,96 g Borax.

Zur Fabrikation des prismatischen Borax löst man in einem mit Bleiblech ausgefütterten Bottich 1300 k krystallisirtes Natriumcarbonat in etwa 15 hl Wasser und erhitzt. Wenn die Sodalösung siedet, wird die Borsäure in Mengen von etwa 5 k eingetragen. Neben der Kohlensäure entwickeln sich auch kleine Mengen von Ammoncarbonat. Zur Sättigung der erwähnten Menge Soda hat man gegen 1200 k roher Borsäure nothwendig. Die siedend gesättigte Lösung zeigt 21 bis 22° B. und hat eine Temperatur von 104°. Die geklärte Lauge gelangt in die Krystallisirgefässe. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Der so erhaltene Borax erscheint in kleinen zerbröckelten Krystallen, welche zur Reinigung umkrystallisirt werden müssen.

Um den rohen Borax zu reinigen, löst man ihn in einem mit Blei ausgefütterten hölzernen Bottich, welcher durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt wird. Man füllt den Bottich mit Wasser und hängt den zu reinigenden Borax in einem Drahtsiebe unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Auf je 100 Th. Borax setzt man 5 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat hinzu und fährt mit dem Auflösen neuer Mengen fort, bis die Lauge 22° B. zeigt. Die Krystallisirgefässe werden mit der Lauge bis auf 3 cm vom Rande angefüllt und mit einem Deckel dicht verschlossen. Beim Erkalten entsteht durch Verdichtung der Wasserdämpfe auf der Oberfläche der Lauge eine geringe Wasserschicht, wodurch der Entstehung kleiner Krystalle auf der Oberfläche vorgebeugt wird. Geschähe dies nicht, so würden diese Krystalle zu Boden fallen und sich daselbst zu Krystallkrusten vereinigen. Nach Scheuer (J. 1892) sind folgende Vorsichtsmaassregeln zu beachten: 1. Der Borax krystallisirt am leichtesten und schönsten, wenn ein gewisser Sodaüberschuss vorhanden ist, etwa 5 Proc. Krystallsoda auf 100 Krystall-Borax. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisirbare Laugen. 2. Uebersteigt der Sodaüberschuss eine gewisse Grenze, so krystallisirt das neutrale Borat aus ($NaBO_2 + 4H_2O$); wichtig bei Verarbeitung der Mutterlaugen. 3. Wird eine bestimmte Concentration der heissen Laugen überschritten (24 bis 28° Bé. bei reinen Laugen), so krystallisirt octaëdrischer Borax ($Na_2B_4O_7 + 5H_2O$) aus, welcher nur die Hälfte Krystallwasser enthält wie der prismatische Borax. Dies ist namentlich wieder bei Aufarbeitung der Mutterlaugen zu beachten. 4. Die handelsüblichen Krystalle können nur erhalten werden durch sehr langsame Abkühlung der heissen Laugen von richtiger Zusammensetzung, in grösseren Krystallisirgefässen von mindestens 5 cbm Inhalt.

Die Krystallisation erfordert je nach der Temperatur der äusseren Luft 16 bis 18 Tage. Nach dieser Zeit hat die Lauge immer noch eine Temperatur von 27 bis 28°; bei weiterem Abkühlen würden auch fremde Stoffe mit dem Borax sich abscheiden. Die Mutterlauge wird dann möglichst schnell von den Krystallen abgezogen und in flache Krystallisirgefässe gegeben, wo sich noch kleine Krystalle bilden. Die grossen Boraxkrystalle werden mit Hilfe eines Schwammes von der anhängenden Mutterlauge befreit; darauf wird das Krystallisirgefäss schnell wieder mit dem Deckel bedeckt, sonst würden die Krystalle zu schnell abkühlen und Sprünge und Zerklüftungen erhalten. Nach einigen Stunden bricht man die Krystalle aus dem Gefäss heraus. Die Krystalle werden getrocknet und nach dem Sortiren verpackt.

Borax aus Boronatrocalcit. In neuerer Zeit stellt man Borax aus dem natürlichen Calciumborat oder Calciumnatriumborat (Tiza, Boronatrocalcit, Ulexit, Franklandit), $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$, oder nach neueren Versuchen (J. 1887, 606): $NaCaB_5O_9 . 8H_2O$ dar, welches in grosser Menge besonders aus dem Norden Chile's (Maricunga und Ascotan) über Hamburg nach Deutschland kommt (J. 1888, 538). Nachfolgende Analysen zeigen die verschiedene Zusammensetzung des Minerals:

	Ascotan		Maricunga
Wasser	19,86	16,14	21,02 Proc.
Sand	4,95	5,35	14,44
Schwefelsäure	0,82	0,28	14,76
Chlor	9,64	12,93	3,23
Eisenoxyd und Thonerde	0,24	0,55	2,35
Kalk	12,34	16,38	13,41
Magnesia	0,37	10,19	0,94
Natron	15,91	0,85	9,11
Borsäure	38,04	39,63	21,47

Von Pandermit, wesentlich $Ca_2B_6O_{11} \cdot 4H_2O$, finden sich grosse Lager in Kleinasien.

Der in Deutschland verbrauchte Borax wird grösstentheils aus Boronatrocalcit in Hamburger Fabriken hergestellt. Nach Witting (J. 1888) wird die Kochung des gemahlenen Borkalkes mit calcinirter Soda in grossen Kesseln, welche mit einem starken Rührwerk versehen sind, bei directer Dampfeinströmung vorgenommen. 25 hk Kalk werden mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser angerührt und, wenn der Brei ins Kochen geräth, die Soda allmählich zugefügt. Es muss als Regel gelten, so viel Soda zuzusetzen, dass ein mässiger Ueberschuss vorhanden ist; noch besser thut man, gleiche Theile calcinirter Soda und Natriumbicarbonat zu nehmen, da die Kochung dann schon nach 3 bis 4 Stunden beendet ist. — Nach Nagel (J. 1899) wird der Borocalcit in Kugelmühlen zu einem feinen Mehl gemahlen und 1500 k davon mit der vierfachen Menge Wasser in einem Kessel durch directen Dampf erhitzt. Man fügt nun 800 k Bicarbonat und 200 k Natriumcarbonat hinzu und setzt das Kochen 3 Stunden hindurch fort. Die Masse wird nun durch grosse Filterpressen, welche mit einer Auslaugevorrichtung versehen sind, durchgezogen.

Die Laugen werden in eisernen, viereckigen Kasten von etwa 10 bis 15 hl Inhalt in einem kühlen Raume der Krystallisation überlassen. Die gewonnenen Laugen müssen durchschnittlich eine Concentration von 30 bis 35° B. oder darüber haben. Rohborax ist nach 3 bis 4 Tagen in dicken Krusten an den Wandungen auskrystallisirt, auch auf dem Boden als Krystallgruss abgelagert. Der durchschnittliche Gehalt des Rohborax an reinem Natriumbiborat ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) ist etwa 40 bis 50 Proc.; der Rest besteht aus etwa 40 Proc. Natriumsulfat und 10 Proc. Chlornatrium. Die Laugen können mehrere Male nach einander zu den Kochungen verwandt werden; werden sie aber zu concentrirt, so thut man besser, sie einzudampfen. Die erste durch Abdampfung erhaltene Krystallisation enthält noch genügend Borax, um dem erhaltenen Rohborax zur weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. Die nun etwa 10 Proc. Borax haltenden weiteren Krystallisationen werden in einer weiter unten beschriebenen Weise behandelt, um den Borax nach Möglichkeit zu gewinnen.

Um den erhaltenen Rohborax, 40 bis 50 Proc. Borax durchschnittlich haltend, in die reine Handelswaare überzuführen, nimmt man die Feinkrystallisation vor. Als Krystallisationsbottiche werden möglichst grosse, viereckige, eiserne Kasten benutzt, gewöhnlich 8 bis 10 cbm fassend. Dieselben sind mit einer Holzwand umkleidet, ausserdem der Raum zwischen Bottich und Holzwand mit schlechten Wärmeleitern als Asche, Heu oder Sägemehl gut ausgefüllt. Dies geschieht, um eine möglichst langsame und vor Temperatureinflüssen möglichst geschützte Krystallisation einzuleiten und durchzuführen, da nur durch peinlichste Vermeidung einer unregelmässigen Erkaltung Krystalle von der nöthigen Härte und Grösse erzielt werden. Die Auflösung des Rohborax nimmt man in soviel Wasser vor, dass eine kochendheisse Lauge von 30° B. bei Verwendung reinen Wassers zur Lösung erhalten wird. Man kann die sog. Feinlauge mehrere Male zum Auflösen neuer Mengen von Rohborax verwenden und muss dann natürlich, je nach der eintretenden Anreicherung mit Natriumsulfat und Chlornatrium die Lauge hochgradiger anstellen. Aus zu concentrirten heissen Laugen krystallisirt bei noch sehr hoher Temperatur octaëdrischer Borax aus, der nur 5 Mol. Krystallwasser enthält, was einem bedeutenden Verluste an Borax-Ausbeute gleichkommt, da der prismatische Borax (die Handelswaare) mit $10H_2O$ krystallisirt. — Scheuer (J. 1892) empfiehlt den Rohborax durch gestörte Krystallisation und raschere Abkühlung der Laugen in ein feines Pulver überzuführen.

Um das Eisen und Spuren organischer Stoffe zu beseitigen, bedient man sich des unterchlorigsauren Natriums. Chlorkalk wird mit Natriumcarbonatlösung behandelt

und von der Lauge so lange zugesetzt, bis die Boraxlauge wasserhell ist und keine Reaction mit Ferrocyankalium mehr gibt. Die heisse Lauge wird nun nach den Krystallisationsbottichen geschickt; man muss sorgen, dass die Bottiche möglichst ganz gefüllt sind und recht gut zugedeckt werden, da sonst zu schnelle Abkühlung eintreten würde. Nach 10 bis 14 Tagen, je nach Jahreszeit und Witterung, ist die Temperatur auf 33° gesunken und ist nun die Boraxkrystallisation beendet. Bei 33° beginnt auch das Natriumsulfat zu krystallisiren und muss daher bei dieser Temperatur die Lauge abgelassen werden.

Der an den Wandungen bei gut verlaufener Krystallisation in einer Stärke bis 20 cm und darüber angesetzte Borax wird mit reinem Wasser abgebraust, oder mittels eines Schwammes abgewaschen, um anhängende Tropfen von Mutterlauge sorgfältig und vollständig zu entfernen. Man kann durch Anschlagen mit einem Hammer die Krusten mit Leichtigkeit losbrechen. In einer Trockenkammer in Körben bei einer Temperatur von 30° trocknet der Borax in 24 Stunden vollständig ab und wird dann durch Putzen von den an der Unterseite vorkommenden Schmutztheilchen befreit und durch Verlesen von kleinen, nicht ausgebildeten Krystallen und Gruss gesondert. Er kommt in mit blauem Papier ausgeschlagenen Fässern von 3 bis 4 hk Inhalt in den Handel.

Ein wichtiger Punkt der ganzen Fabrikation ist auch die zweckmässige Aufarbeitung der Laugen, welche die Roh- und Feinkrystallisationen liefern. Da die Laugen nicht zu oft zu Neukochungen benutzt werden dürfen, weil sie sich zu sehr mit Natriumsulfat und Chlornatrium anreichern, so müssen grosse Abdampfpfannen aufgestellt werden, um die anlangenden Mengen zu bewältigen. Im Winter schickt man die stark eingedampften Laugen in Krystallirbottiche, welche im Freien aufgestellt sind; das Glaubersalz krystallisirt dann in grossen Mengen aus. Im Sommer aber sind die Laugen sehr unbequem. Selbst sehr stark eingedampfte Laugen können tagelang ohne zu krystallisiren stehen und spotten auch all der kleinen Kunstgriffe, die angewandt werden und sich oft bewähren, um die Krystallisation einzuleiten. Man muss dann das Natriumsulfat und Kochsalz aussieden, was aber immerhin Verluste im Gefolge hat, da das in harten Krusten an den Wandungen der Abdampfpfannen und Abdampfrohre sich festsetzende Salz etwa 3 Proc. Borax enthält, der für die Fabrikation verloren ist.

Um aus dem auskrystallisirten Natriumsulfat, zu dem sich auch die aus der Rohboraxgewinnung stammende Endkrystallisation von schliesslich nur 10 Proc. Borax haltendem Sulfat gesellt, den Borax zu gewinnen, erwärmt man das Sulfat ganz gelinde unter Umrühren und Durcharbeiten, bis es in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Man lässt nun das geschmolzene Sulfat ab und erhält den ungelöst gebliebenen Borax in harten Stücken zurück, die sofort in die Feinkrystallisation wandern können.

Zur Darstellung von Borax oder Borsäure werden nach Schuster & Wilhelmy (J. 1897) die Borkalke, Boronatrocalcit, Colemanit, Pandermit o. dgl. feinst gepulvert und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Alsdann fügt man, am besten bei 100°, je nachdem man Borsäure allein oder Borax allein oder ein Gemisch aus beiden erzielen will, Flusssäure allein oder Fluornatrium oder kohlensaures Natron und Flusssäure in berechneten Mengen zu. Die Umsetzung verläuft schnell und vollkommen. Das gebildete Fluorcalcium sitzt leicht ab und die sämmtliche Borsäure des Minerals enthaltende überstehende Flüssigkeit liefert nach ihrer Concentration tadelfreie Krystalle von sehr reinem Borax bez. Borsäure. — Rickmann (J. 1898) will die Mineralien mit Siliciumfluorid zersetzen.

Der prismatische Borax bildet fast farblose und durchsichtige Krystalle von 1,75 spec. Gew., welche sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflösen. An der Luft verwittern die Krystalle nur oberflächlich.

Octaëdrischer Borax, $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$: Man löst prismatischen Borax in siedendem Wasser, bis die siedende Lösung 30° B. (= 1,260 Vol.-Gew.) zeigt und überlässt die Flüssigkeit einer langsamen und regelmässigen Abkühlung. Wenn die Temperatur bis auf 70° gesunken ist, fangen die octaëdrischen Krystalle an sich zu bilden und dies dauert fort, bis die Temperatur nur noch 56° beträgt. Von dieser Zeit an gibt die Mutterlauge nur noch prismatische Krystalle.

Der octaëdrische Borax kommt im französischen Handel unter dem Namen calcinirter Borax, Juwelierborax, Rindenborax u. s. w. vor. Der prismatische Borax zerspringt schon bei

einem Temperaturwechsel, der 15° beträgt, der octaëdrische aber behält unter gleichen Umständen seinen Zusammenhang. Während der gewöhnliche Borax im Wasser sowohl als in feuchter Luft durchsichtig bleibt und in trockener Luft an der Oberfläche verwittert, werden die Krystalle des octaëdrischen Borax, dem Wasser und der feuchten Luft ausgesetzt, undurchsichtig, wobei sie nach und nach 5 Mol. Wasser aufnehmen und in den prismatischen Borax übergehen.

Anwendung des Borax. Borax dient zur Glasur der feineren Fayence und anderer Thonwaaren, auch zuweilen als Zusatz zur Masse gewisser Thonarten. Borax bildet mit Schellack (in dem Verhältniss von 1 Th. Borax auf 5 Th. Harz) einen in Wasser löslichen Firniss, welcher in der Hutfabrikation zum Steifen der Filzhüte Anwendung findet. Borax dient zur Bereitung des Glanzstärkepräparates (zum Steifen und Glänzen der Wäsche). Zink- und Manganborat findet als Siccativ in der Firnissbereitung Anwendung.

Aluminiumverbindungen.

Alaun, besonders der Kaliumalaun, $Al_2K_2(SO_4)_4 . 24H_2O$, findet sich als Ausblühung oder Auswitterung auf Alaunschiefer, meist als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramohalit); vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in schwefelkieshaltigen Thonlagern u. s. w. Natürlicher Alaun hat keine technische Bedeutung, da aller Alaun des Handels künstlich dargestellt ist.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Alauns, des Aluminiumsulfats und des Natriumaluminats dienen besonders Alaunstein, Alaunschiefer und Bauxit.

Alaunstein oder Alunit ist das Product der Einwirkung von schwefligsauren Dämpfen auf Gebirgsarten, welche reich an Feldspath (Feldspathlava) sind: Tolfa bei Civita-Vecchia, Montioni bei Massa maritima, Munkács in Ungarn. Der krystallisirte Alaunstein besteht aus Kaliumaluminiumsulfat und Aluminiumhydrat: $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2(OH)_6$.

Alaunstein verliert schon bei angehender Rothglühhitze sein Wasser und geht in eine Verbindung über, aus welcher das Wasser Alaun auszieht, während auf ungebrannten Alaunstein Wasser nicht einwirkt. Zu Tolfa wird das Mineral in Stücke zerschlagen und geröstet, der geröstete Stein wird in gemauerten Bühnen, die mit gemauerten Gräben umgeben sind, in mässig hohen Haufen ausgeschüttet und mit Wasser begossen. Der geröstete Alaunstein zerfällt dadurch zu einem blassröthlichen Brei, welcher nun mit heissem Wasser ausgelaugt wird, worauf die klare Lauge zur Krystallisation versotten wird.

C. Schwarz hat römischen Alunit folgender Zusammensetzung

Kieselsäure	13,4 Proc.
Thonerde	35,5
Kali	12,5
Schwefelsäure	30,0
Eisenoxyd	0,05
Wasser	8,5

bei verschiedenen Temperaturen geglüht und mit Schwefelsäure verschiedener Concentration behandelt.

Temperatur	Spec. Gew. der Säure	1,842	1,711	1,530	1,297
	Gelöst				
200°	Al_2O_3	23,41	30,43	17,85	1,70
	K_2O	8,99	12,28	7,75	5,89
300°	Al_2O_3	26,31	27,74	11,56	15,41
	K_2O	10,85	11,17	7,07	7,85
400°	Al_2O_3	25,49	26,40	30,00	21,38
	K_2O	7,24	9,93	8,57	4,84
500°	Al_2O_3	31,44	28,83	35,45	35,15
	K_2O	12,34	10,61	12,46	12,39

Darnach ist es am vortheilhaftesten bei 500° zu rösten und mit Schwefelsäure von 1,530 bis 1,297 spec. Gew. auszuziehen (J. 1885, 304; 1886, 339).

Der römische Alaun hat die Eigenthümlichkeit, beim Erkalten der Lösung erst in Octaëdern und dann in Würfeln zu krystallisiren; man nennt ihn deshalb auch cubischen Alaun. Wenn man letzteren in Wasser löst und die Lösung bei 100° erhitzt, so setzt sich basischer Alaun ab und die darüber stehende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen octaëdrischen Alaun. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung gibt beim Krystallisiren wieder cubischen Alaun. Man kann gewöhnlichen Alaun in cubischen umwandeln, wenn man die Lösung des ersteren mit Thonerdehydrat digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt. Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso die des neapolitanischen Alauns rührt von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd her.

Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark gefärbter Thonschiefer oder Schieferthon; er kommt vor in Oberbayern, in den Regierungsbezirken Düsseldorf und Trier, Sachsen, Böhmen, am Harze, bei Lüttich u. s. w. Alaunerde, ein mit Bitumen und Schwefelkies gemengter Thon, findet sich bei Freienwalde, Gleissen, Schermeisel, in der Oberlausitz bei Muskau, bei Neuwied und auf der Rhön. Ob diese Erze einem Röstprocess unterworfen werden müssen, oder ob Verwittern derselben ausreicht, hängt von der Beschaffenheit der einzelnen Erze ab. Bei der Verwitterung wird der Schwefelkies in Eisenvitriol und Schwefelsäure verwandelt; letztere bildet Aluminiumsulfat. Durch das Rösten bildet das Eisenbisulfuret Monosulfuret und Schwefligsäure, welche zersetzend auf den Thon einwirkt und Aluminiumsulfit und -sulfat bildet. Eisenmonosulfuret geht in Eisenvitriol, dann in Ferrisulfat über, wobei Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Werden die Erze sogleich nach der Röstung verarbeitet, so geben sie etwa um $^1/_6$ weniger Aluminiumsulfat, als solche, welche nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Luft ausgesetzt werden. Die durch Auslaugen gewonnene rohe Lauge wird in bleiernen Pfannen concentrirt. Da gewöhnlich viel Eisenvitriol in der rohen Lauge enthalten ist, so sind viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke. Ist die Menge des Eisenvitriols in der rohen Lauge zu gering, als dass sich eine Verarbeitung derselben auf Vitriol verlohnte, so dampft man die Rohlauge ab, bis sie ein spec. Gewicht von 1,40 zeigt; es scheidet sich dann basisches Ferrisulfat aus und die Lauge wird rothgelb. Sie wird in grosse Kästen abgelassen, damit sie sich klärt, dann in die Präcipitirkästen (Rüttel- oder Schüttelkästen), um dort gefällt zu werden. Die Fällung der Gut- oder Garlauge oder das Mehlmachen geschieht durch Zusatz eines Kaliumsalzes oder Ammonsalzes. Der Alaun scheidet als feines krystallinisches Pulver, als Alaunmehl aus, welches von der anhängenden Mutterlauge durch Waschen befreit werden kann. 100 Th. Aluminiumsulfat bedürfen zur Fällung 43,5 Th. Chlorkalium, 50,9 Th. Kaliumsulfat oder 47,8 Th. Ammonsulfat. Der Rohalaun wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zur Darstellung von Alaun aus Thon glüht man den Thon bei Zutritt der Luft und übergiesst ihn mit Schwefelsäure von 50° B. (= 1,52 spec. Gew.), die vorher in einer Bleipfanne bis nahe zum Sieden erhitzt worden ist. Die erhaltene Masse laugt man aus, lässt die Lösung absetzen, kocht sie nach dem Klären mit Kaliumbisulfat und überlässt in bleiernen Pfannen der ruhigen Krystallisation.

Alaun aus Kryolith. Man erhitzt ein Gemenge von Kryolith mit Calciumcarbonat. Es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure im Wasser lösliches Natriumaluminat und unlösliches Fluorcalcium:

$$Al_2Na_6F_{12} + 6CaCO_3 = Al_2(ONa)_6 + 6CaF_2 + 6CO_2.$$

Man laugt das Natriumaluminat mit Wasser aus und leitet in die Lösung die bei der vorhergehenden Schmelze entwichene Kohlensäure, welche unter Bildung von Natriumcarbonat Aluminiumhydrat ausscheidet. Soll letzteres nicht erdig niederfallen, so fällt man nicht mit Kohlensäure, sondern mit Natriumbicarbonat. Die geklärte Sodalauge giesst man ab und versiedet sie auf Soda, während die ausgewaschene Thonerde

in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Diese Lösung wird entweder zur Bildung von Alaun mit einem Kalisalz versetzt oder für sich abgedampft und das entstehende feste Salz unter dem Namen concentrirter Alaun oder Sulfat verwendet. (J. 1893, 397 und 457.)

Alaun aus Bauxit. Im südlichen Frankreich bei *Argile de Beaux*, in Calabrien, bei Belfast in Irland, in Steiermark, in Krain (in der Wochein, weshalb der Bauxit auch Wocheinit genannt wird) und am Senegal finden sich grosse Mengen Bauxit, wesentlich eisenoxydhaltiges Thonerdehydrat (J. 1885, 306; 1890, 551). Man schliesst den Bauxit durch Erhitzen mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemenge von Natriumsulfat mit Kohle auf. Durch Auslaugen erhält man eine Lösung von Natriumaluminat, aus welcher Thonerde, Alaun (oder Aluminiumsulfat) und Soda oder Aetznatron dargestellt wird.

Kaliumalaun krystallisirt leicht in regulären Octaëdern, verliert bei 60° 9 Mol. Wasser und schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser. Nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in gebrannten Alaun *(Alumen ustum)* über. Durch Glühen mit Kohle bildet der Kaliumalaun eine pyrophorische Masse.

				Kalialaun	Ammonalaun
100 Th.	Wasser von	0°	lösen	3,9 Th.	5,22 Th.
100 „	„ „	20°	„	15,8 „	13,66 „
100 „	„ „	100°	„	360,0 „	421,90 „

Diese Lösung schmeckt süsslich zusammenziehend und reagirt sauer; in Folge dieser sauren Reaction entwickelt Alaun mit Kochsalz erhitzt Salzsäure und zerstört concentrirte Alaunlösung die blaue Farbe vieler (aber nicht aller) Ultramarinsorten.

Ammonalaun wird häufiger hergestellt als Kaliumalaun. Beim starken Erhitzen des Ammonalauns entweicht Ammonsulfat, Wasser und Schwefelsäure, während fast reine Thonerde zurückbleibt.

Der neutrale oder cubische Alaun, Würfelalaun, $K_2SO_4 . Al_2S_2O_9$, wird erhalten, indem man dem Alaun durch Zusatz von Kalium- oder Natriumcarbonat Schwefelsäure entzieht, bis Thonerde sich auszuscheiden beginnt, oder Alaunlösung mit Thonerdehydrat digerirt. Man stellt ihn ferner durch Kochen von 12 Th. Alaun und 1 Th. gelöschtem Kalk in Wasser dar. Die Flüssigkeit liefert beim Erkalten Würfel, welche zu gewissen Anwendungen in der Färberei und Zeugdruckerei vor dem gewöhnlichen Alaun den Vorzug verdienen, weil sie durch keine saure Reaction die Farben zu verändern im Stande sind. Ammonalaun gibt, auf ähnliche Weise behandelt, ebenfalls einen neutralen Ammonalaun.

Zur Darstellung von Natronalaun, $Al_2Na_2(SO_4)_4 . 24H_2O$, erwärmt man in einem mit bleiernem Dampfrohre versehenen Bleikasten eine Lösung von Aluminiumsulfat auf 50 bis 60°, welche im Liter etwa 675 g Aluminiumsulfat enthält. Hierzu bringt man in kleinen Stücken ungefähr 146 g auf 1 *l* Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat hinzu. Ist die Lösung des Natriumsulfats erreicht, so hat die Lösung bei einer Temperatur von 50 bis 60° ungefähr eine Dichte von 1,35 erhalten. Man führt die Lösung in die Krystallisationsgefässe ein, wo die Krystalle nach Verlauf einiger Tage in Folge Abkühlung der Lösung anschiessen. Darauf werden sie gewaschen und sofort verpackt. (J. 1890, 549; 1891, 452.)

Alaun findet wegen der grossen Verwandtschaft der Thonerde zu den Gespinnstfasern und den Farbstoffen Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei (s. d.). Auf der Eigenschaft des Thonerdehydrates, mit den Farbstoffen Verbindungen einzugehen, beruht die Anwendung des Alauns zur Darstellung der Lackfarben. Alaun dient ferner als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Talges, zum Härten des Gypses, zum Unlöslichmachen des Leimes in der Handpapierfabrikation und in der Papierfabrikation. In der Weiss- oder Alaungerberei macht eine Lösung von Alaun und Kochsalz die geschwellten Häute weissgar. Neuerdings wird statt Alaun sehr oft Thonerdesulfat verwendet.

Aluminiumsulfat, schwefelsaure Thonerde, bildet meist viereckige Tafeln von weisser Farbe, es löst sich leicht in Wasser. Im reinen Zustande hat es die Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Dasselbe wird besonders aus Bauxit dargestellt, wie für Alaun

beschrieben. In einer Fabrik, welche täglich 5 t Thonerdesulfat herstellte, wurde z. B. nach Jurisch (J. 1894) der feingemahlene Bauxit mit so viel Soda gemischt, dass auf 1 Mol. Al_2O_3 etwa 1,2 Na_2O kommen, dann in einem Flammofen auf Weissglut erhitzt. Da die Auslaugung sehr rasch erfolgen muss, wird die Schmelze gemahlen und in heisses Wasser oder schwache Natronlauge geschüttet. Hierzu dient ein Holzbottich mit sehr rasch umgehenden Rührwerken, in welchen 7 hl Wasser durch directen Dampf nahe bis zum Kochen erhitzt werden. Dann schüttet man etwa 270 k des gemahlenen Röstguts hinein, und lässt nach 5, höchstens 10 Minuten schnellen Rührens die Lauge abfliessen, welche, heiss gemessen, 35° B. stark sein muss. Schwächere Laugen müssen vermieden werden, weil aus ihnen die Thonerde leicht in schleimiger Form ausfällt; dagegen darf die Lauge stärker als 35° B. sein. Man erreicht aber selten mehr als 36° B. Die Aluminatlauge soll im Liter mindestens enthalten: 170 g Al_2O_3 und 182 g Na_2O oder das Molecülverhältniss 1 : 1,78. In 24 Stunden machte man 6 bis 8 solcher Operationen. — Die heisse Aluminatlauge floss aus dem hochstehenden Lösebottich mit natürlichem Druck sofort in eine Filterpresse, um sie von dem unlöslichen Rückstande zu trennen. Auch diese Filtration muss rasch geschehen. Die Kuchen des Rückstandes müssen die ganzen Zwischenräume der Filterpresse ausfüllen, und beim Oeffnen der Presse von selbst herausfallen. Der Rückstand sieht dunkelroth oder hell aus, je nachdem er mehr oder weniger Fe_2O_3 enthält. Derselbe enthielt, bei 100° getrocknet, 4,3 bis 7,4 Proc. Na_2O. Die klare Aluminatlauge mit etwa 174 g Al_2O_3 und 188 g Na_2O im Liter floss nach Bedarf in den Carbonator, einen etwa 3 m hohen Cylinder von etwa 1 m Durchmesser, in welchem sie durch directen Dampf auf eine Temperatur von 50 bis 90° erhitzt wurde. Sowie die Temperatur 50° erreicht hatte, wurde Kohlensäuregas hineingepumpt, um die Thonerde auszufällen. Das Thonerdehydrat fällt nur dann in der richtigen, körnigen Form aus, wenn die Lauge, heiss gemessen, mindestens 35° B. zeigt. Dann bleiben auch die meisten fremden Bestandtheile, wie SiO_2 und Fe_2O_3, grösstentheils in der Mutterlauge gelöst, so dass man eine möglichst reine Thonerde erhält. Für je 1000 k Sulfat verbrauchte man durchschnittlich 155,75 k CO_2. Da 1000 k Sulfat 143 k Al_2O_3 enthalten, diese Menge in der Lauge aber bei dem Mol.-Verhältniss 1 : 1,8 mit 155 k Na_2O verbunden war, welche 110 k CO_2 erforderten, so verbrauchte man 41,6 Proc. CO_2 mehr als theoretisch erforderlich war, um alles Na_2O in Na_2CO_3 überzuführen.

Die heiss gefällte Thonerde muss körnig und rein weiss sein; sie wurde in Filterpressen von der Sodalauge getrennt, und nur ganz wenig gewaschen. Die abfliessende Sodalauge hatte mit dem Waschwasser vermischt 28 bis 29° B. Sie wurde in einer grossen Pfanne über oder neben dem Bauxit-Ofen durch die aus demselben abziehenden Feuergase eingedampft, um Sodakrystalle zu gewinnen. Man gewann auf diese Weise täglich 25 bis 26 hk Sodakrystalle als Nebenproduct.

Das Thonerdehydrat enthielt im frischen Zustande:

Al_2O_3	40	Proc.
Na_2CO_3	2	„
H_2O	58	„
Fe_2O_3	0,035	„

Die Auflösung des Thonerdehydrats in Schwefelsäure geschah in einem kupfernen Kessel, etwa 1,5 bis 2 m Durchmesser; derselbe wurde von aussen durch einen Dampfmantel erhitzt. Man wendet zur Auflösung möglichst eisenfreie Schwefelsäure, also solche aus den hinteren Kammern, an, welche auf 66° B. concentrirt worden ist. Während dieselbe in dem kupfernen Kessel auf nahe 100° erwärmt wird, trägt man schaufelweise das Thonerdehydrat ein, so lange sich noch davon lösen will. Man erkennt den Sättigungspunkt sehr scharf an dem Aussehen der Oberfläche der Flüssigkeit,

welche nicht mehr aufschäumt, sowie die Sättigung eingetreten ist. Alsdann lässt man die Lösung von schwefelsaurer Thonerde in ganz flache Kühlpfannen, welche mit Blei ausgeschlagen sind, abfliessen. Die Masse fing sehr bald an zu erstarren. Man verhinderte das Entstehen zu grosser Klumpen durch fortwährendes Umrühren und Stossen mit Holzspaten und erhielt das Sulfat in unregelmässigen Brocken von halber Faustgrösse und von schneeweisser Farbe. Dasselbe wurde sogleich in Fässer verpackt. Man rechnet, dass die fertige schwefelsaure Thonerde $^1/_7$ ihres Gewichtes Al_2O_3 enthält (Alaun nur $^1/_9$), und dass man zur Herstellung von 100 k schwefelsaurer Thonerde 40 k 66grädige Schwefelsäure verbraucht. Die nach diesem Verfahren fabricirte schwefelsaure Thonerde enthält immer zwischen 14,3 und 14,5 Proc. Al_2O_3. — Das normale Aluminiumsulfat, Al_2O_3, $3SO_3$, erstarrt mit etwa $20H_2O$ zu einer rein weissen, schwach durchscheinenden Masse, welche sich mit dem Messer schneiden lässt.

Die so fabricirte schwefelsaure Thonerde hatte folgende Zusammensetzung:

Al_2O_3	14,50 Proc.	= 48,2 Proc. Al_2O_3, $3SO_3$
SO_3	33,70 „	
Na_2SO_4	0,60 „	
Fe_2O_3	0,02 „	
Unlösliches	0,50 „	
H_2O	50,68 „	

Während einer Woche verbrauchte man 12 280 k Bauxit und 9766 k Soda. Hieraus erhielt man mit Aufwand von 13 192 k Schwefelsäure von 66° B. und 15 290 k Kohlen 29 551 k beste weisse und 575 k zweite Sorte, im Ganzen 30 126 k schwefelsaure Thonerde, und 16 829 k Krystallsoda als Nebenproduct. Zur Erzeugung von 100 k schwefelsaurer Thonerde verbrauchte man in drei verschiedenen Monaten:

Bauxit	30,8 k	29,2 k	31 k
66grädige Schwefelsäure	40,7 „	39,1 „	41 „
Steinkohle	81,7 „	72,9 „	81 „
Soda (90 Proc. Na_2CO_3)	3,33 „	4,32 „	3,5 „
Dampf	—	—	0,72 Mk.
Reparaturen	—	—	0,20 „
Arbeitslöhne	1,60 Mk.	1,21 Mk.	1,50 „
100 Bauxit ergaben schwefelsaure Thonerde	324 k	342 k	322 k

Man nahm an, dass man zu 100 k schwefelsaurer Thonerde in Ganzen 90 k Kohle verbrauchte (als Brennkohle und zu Dampfkraft). In dieser Aufstellung ist unter Sodaverbrauch nur der Verlust gemeint, oder die Differenz zwischen der Menge der aufgewendeten Soda und der in Form von Sodakrystallen wiedergewonnenen Soda. Gewöhnlich rechnete man auf 100 k trockenes Al_2O_3 einen Verlust von 21,9 k Na_2CO_3 oder auf 100 k fertige schwefelsaure Thonerde einen solchen von 3 k Na_2CO_3. — Aus dem Bauxit brachte man während dieser drei Monate an Al_2O_3: 46,6, 49,2 und 46,4 Proc. seines Gewichts aus. Man verarbeitete vorzugsweise rothen Bauxit, aus welchem man 50 Proc. seines Gewichts Al_2O_3 gewann, doch suchte man auch den billigeren gelben Bauxit zu verwenden.

Zur Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat werden nach Augé in einen mit Blei ausgekleideten Behälter von etwa 8 cbm 1600 k Kammerschwefelsäure von ungefähr 50° B. gegossen und etwa 1 hl Wasser zugesetzt. Die Säure wird mit Hilfe eines freien Dampfstromes auf 90° erhitzt, dann schüttet man 7 hk fein gemahlenen Bauxit hinzu und rührt einige Minuten um. Nach einiger Zeit steigt das Gemenge bis zum Rande des Behälters; endlich nimmt es allmählich sein ursprüngliches Volumen wieder an und von da ab muss es 5 Stunden lang im Behälter bleiben. Hierauf wird die Masse mit Wasser versetzt und das gelöste Sulfat in einen Absatzbehälter gebracht. Wenn nicht alles in dem Bauxit enthaltene Eisen in Form von Oxyd vorhanden war, so muss man während der Behandlung ein oxydirendes Mittel, wie z. B. Salpetersäure, zusetzen, damit alles als Oxydul vorhandene Eisen in Oxyd umgewandelt werde. Es werden dann 85 k Bauxit zugeschüttet und ein Kalisalz

beigegeben. Die Menge des Zuschlages richtet sich nach der zu fällenden Eisenmenge, so, dass bei einem Gehalt des Bauxits von 4 bis 5 Proc. Eisenoxyd 50 bis 60 k Alaun genommen werden. Die Lösung wird heftig umgerührt und das Ganze alsdann der Ruhe überlassen. Das Eisen scheidet sich langsam aus; nach 25 Tagen lässt sich keine Spur Eisen mehr nachweisen (J. 1891).

Natriumaluminat (Thonerde-Natron), aus Kryolith (S. 629) oder Bauxit hergestellt, bietet eine geeignete Form, in welcher die Thonerde in der Färberei und dem Zeugdruck auf der Faser niedergeschlagen werden kann. Bauxit wird im gepulverten Zustande mit Natronlauge gekocht, wodurch sich eine Lösung von Natriumaluminat bildet oder es wird eine Mischung des Minerals mit Soda in einem Flammofen erhitzt. Nach Laur werden Bauxit und Kohle mit so viel Natriumsulfat geschmolzen, dass alles Eisen als Schwefeleisen gebunden werden kann, der Schmelze wird soviel Natriumcarbonat oder Hydrat zugefügt, dass wenigstens ein Theil des normalen Aluminats sich bei der folgenden Auslaugung in das Aluminat $Na_6Al_4O_9$ umsetzt. Die Auslaugung wird unter Druck bei 140 bis 150° bewirkt, so dass sofort eine concentrirte Lösung erhalten wird (J. 1890). Die durch Auslaugen der Schmelze gewonnene Flüssigkeit wird nach dem Klären zur Trockne abgedampft. Das Product ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Grünlichgelbe.

Aluminiumacetat, essigsaure Thonerde, $Al_2(C_2H_3O_2)_6$, wird durch Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat, Baryum- oder Calciumacetat erhalten; die von dem gefällten Sulfat abfiltrirte Flüssigkeit kann bei gelinder Wärme zu Trockne verdunstet werden. Man verwendet das Aluminiumacetat als Beize in der Baumwollfärberei und Zeugdruckerei, sowie zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben; als reine Lösung ist es ein geschätztes Heilmittel.

Thonerdehydrat, Aluminiumhydrat, $Al_2(OH)_6$, erhält man, indem man zu Natriumaluminat Kalkbrei zusetzt, wobei unlösliches Calciumaluminat sich abscheidet:

$$Al_2(ONa)_6 + 3Ca(OH)_2 = 6Na(OH) + Ca_3Al_2O_6.$$

Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einer neuen Menge von Calciumaluminat zersetzt, wobei Thonerdehydrat sich abscheidet, welches ausgewaschen und getrocknet wird:

$$Ca_3Al_2O_6 + 12HCl = 3CaCl_2 + Al_2Cl_6 + 6H_2O$$
$$Al_2Cl_6 + Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O = 3CaCl_2 + 2Al_2(OH)_6.$$

Man erhält das Thonerdehydrat auch durch Fällen einer Lösung von Natriumaluminat mit Kohlensäure, mit Natriumbicarbonat, mit Salmiak oder mit Thonerdehydrat (J. 1888, 512). Kieselsäurefreie Thonerde erhält Kunheim (J. 1893) durch Zusatz von Phosphorsäure.

Von den übrigen Thonerdesalzen finden technische Anwendung das Aluminiumthiosulfat (nach E. Kopp zum Beizen von Baumwollzeugen), ferner das Aluminiumhypochlorit unter dem Namen Wilson's Bleichflüssigkeit zum Bleichen, das Aluminiumsulfit zur Läuterung des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation. — Das Chloraluminium wurde vor Jahren unter dem Namen Chloralum in concentrirter Lösung als fäulnisswidriges Mittel in den Handel gebracht; gegenwärtig findet es zum Carbonisiren (Entkletten) der Wolle Anwendung.

Ultramarin.

Ultramarin wurde früher aus dem Lasurstein (*Lapis Lazuli*) ausgeschieden. Das künstliche Ultramarin wurde von Gmelin i. J. 1822 beobachtet. Die ersten deutschen Ultramarinfabriken wurden gegründet 1834 in Wermelskirchen (von Leverkus) und 1837 in Nürnberg (von J. Zeltner und Heyne unter Mitwirkung von Leykauf).

Nach den Bildungsweisen des zum Ultramarin nothwendigen Schwefelnatriums kann man heute 3 Arten der verschiedenen Ultramarinbereitungsmethoden unterscheiden:

1. das Sulfatverfahren,
2. das Sodaverfahren,
3. ein combinirtes Sulfat- und Sodaverfahren.

Als Reductionsmittel dienen Holzkohlenpulver, Braunkohlenpech oder die bei der Terpentinölbereitung zurückbleibenden Harze. Erstere beide werden hauptsächlich zur Sulfat-, letztere zur Sodaultramarinfabrikation verwandt.

Die Vorbereitung der Rohstoffe beruht in erster Linie auf der feinsten Vermahlung, namentlich der Thone, und auf der innigsten Mischung der einzelnen Stoffe in den zur Erreichung der gewünschten Producte erforderlichen Mengen.

Die Materialmischungen können in ihren Zusammensetzungen bedeutend schwanken, ohne dass eine nennenswerthe Beeinträchtigung in der Bildung des Ultramarins eintritt.

Mit wachsendem Kieselsäuregehalt nimmt die Alaunbeständigkeit zu, mit wachsendem Schwefelgehalt wächst die Farbmasse im Ultramarin. Je grösser der Kieselsäuregehalt, desto röther die Nüance. Letztere kann aber durch den Wassergehalt der angewandten Thone beeinflusst werden. So hat Jordan (1893) ein rein hellblaues, sehr stark alaunfestes Ultramarin hergestellt, zu dem eine Mischung verwandt wurde mit einem Aequivalentverhältnisse von $1Al_2O_3 : 4{,}08SiO_2$. Die Farbmasse ist auch wieder abhängig von dem Wassergehalt der angewandten Thone. Während ein geringer Gehalt an Wasser von sehr gutem Einfluss auf die Farbmasse zu sein scheint, liefern stärker wasserhaltige Thone auch hellere Ultramarine mit weniger Farbmasse und die Nüance wird reiner blau, d. h. der rothe Thon der Nüance schwindet mehr. Bei grünen Sulfatultramarinen bedingt ein hoher Kieselsäuregehalt (es werden stets kieselsäurearme Thone benutzt) auch ein bläuliches Grün, hoher Thonerde- und starker Wassergehalt gibt stets gelbliches Grün. Während ein geringer Sulfatgehalt von nur wenigen Procenten einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Farbmasse im Ultramarin ausübt, indem er wahrscheinlich einem Sintern entgegenwirkt, verursacht ein grösserer Gehalt wieder ein Herabgehen der Farbmasse und einen rein blaueren Ton, bis dieser schliesslich in Grün übergeht. Je mehr von Soda oder Glaubersalz angewandt wird, desto mehr wird auch von der Ultramarinmasse angenommen. Es lassen sich daher nicht schlechtweg glatte, für alle Fälle gültige Mischungsverhältnisse aufstellen. Doch sollen bei gut alaunbeständigen und farbekräftigen Ultramarinen, sowie überhaupt bei allen besseren Sodablaus auf 100 Th. Thon und zugesetzter Kieselsäure wenigstens 70 Th. einer 95proc. Soda, 80 Th. Schwefel und 14 Th. Harz genommen werden. Zu reinen Sulfatultramarinen rechnet man auf 100 Th. Thon 105 bis 130 Th. Glaubersalz und 25 bis 30 Th. Kohle oder Pech. Bei dem combinirten Sulfat- und Sodaverfahren nimmt man einestheils den eben erwähnten Sulfatsatz und dazu einen Sodasatz von

100	Th.	Thon,
100	„	Soda,
60	„	Schwefel,
10 bis 12	„	Kohle oder Pech.

Von letzterem Satze wird um so mehr genommen, je dunkler die Farbe ausfallen soll.

Man unterscheidet 1. Das Brennen in kleineren Gefässen, Tiegeln oder Kasten zu einer grösseren Zahl in einem Feuergewölbe vereinigt, den sog. Tiegelöfen. Das Feuer umspielt die Gefässe auf allen Seiten. 2. Das Brennen in Masse- oder Muffelöfen. Die Mischung wird in einer etwa 40 cm hohen Lage auf die Sohle des Ofens gebracht und mit Scharmotteplatten abgedeckt. Die Feuerung ist vor oder unter die Sohle der Oefen gelegt und werden die Heizgase über die abgedeckte Mischung geleitet.

— Selten werden von allen Seiten vom Feuer umspielte geschlossene Retorten aus Scharmotte, ähnlich der Gasretorten angewendet.

Der Glühprocess in Tiegeln eignet sich sowohl für Glaubersalz- als auch für die Soda- und gemischten Ultramarine. Das Brennen der Glaubersalzmischungen geschieht wohl ausschliesslich in Tiegeln. Diese sind wieder in den verschiedensten Grössen gebräuchlich von 20 cm Höhe, 10 cm Umfang bis 50 cm Höhe und 30 cm Umfang und bestehen aus Grossalmeröder Scharmotte oder aus einer Mischung von Thon und Scharmotte. Es finden sich auch in den Zusammensetzungen der Tiegelmassen die grössten Verschiedenheiten und somit wechselt auch die Porosität derselben. Jeder Tiegel wird mit einem Deckel versehen und mit Lehm gut verstrichen. Die Vortheile der Tiegelbrände liegen darin, dass der Heizflächenraum ein grösserer ist wie bei den anderen Systemen, dass in Folge dessen die gewünschten Temperaturen der Rothglut schneller zu erreichen sind, und dass leichter eine ganz gleichmässige Glut in allen Tiegeln erzielt werden kann. Ein weiterer Vortheil ist der, dass man es durch den verschiedenen Grad der Porosität der Tiegel leichter in der Hand hat, die Sauerstoffzufuhr in die Farbmasse bei der Abkühlung zu regeln. Die Dauer eines Tiegelofenbrandes beträgt wohl selten mehr als 30 Stunden und richtet sich natürlich nach der Grösse der Tiegel. — Zum Brennen in Masse- oder Muffelöfen eignen sich besonders die Ultramarinmischungen mit nicht zu hohem Kieselsäuregehalt, da das Product derselben leicht eine feste, beinahe gesinterte Masse liefert, doch ist es bei einiger Vorsicht auch möglich, stark kieselsäurehaltige Mischungen darin zu brennen. Die Brenndauer bei diesen Oefen ist natürlich eine viel längere und nimmt bei den üblichen Grössen etwa 3 Tage in Anspruch. Noch längere Zeit sollen die mit Koks gefeuerten Retortenöfen geschürt werden.

Nach der Beendigung des Brandes werden die Oefen durch Vermauern der Schüröffnungen und Schliessen der Schornsteinschieber dicht geschlossen, um sie einer langsamen Abkühlung zu überlassen. Die Dauer der Abkühlung ist von der Grösse der Oefen abhängig. Bei der Herstellung der Sulfatgrüne wie einiger Sulfatblaus wird der Ofen in der Regel nur durch den Schornsteinschieber abgeschlossen, ein Zumauern findet nicht statt, da hier eine verhältnissmässig schnelle Abkühlung gefordert wird.

Bei Sulfat-Ultramarin mischt man z. B.:

	I	II
Porzellanthon (wasserfrei) . . .	100	100
Calcinirtes Natriumsulfat . . .	83 bis 100	41
Calcinirte Soda	—	41
Kohle	17	17
Schwefel	—	13

100 Th. calcinirte Soda werden durch 80 Th. calcinirtes Sulfat, 100 Th. des letzteren durch 60 Th. trockenes Schwefelnatrium ersetzt.

Der Satz wird, wie erwähnt, in Scharmottetiegeln geglüht[1]). Die Dauer eines Brandes beträgt 7 bis 10 Stunden; dann lässt man den Ofen verschlossen erkalten. Die graue bis grün-

1) Glüht man diesen Satz bei Luftabschluss, so erhält man eine weisse Masse, welche nach dem Behandeln mit Wasser eine weisse lockere Substanz darstellt, welche Ritter weisses Ultramarin nannte. Sie wird an der Luft grün und beim Erhitzen an der Luft blau. Für weisses und blaues Ultramarin, aus Thon mit Sulfat und Kohle hergestellt, fand Hofmann:

	weiss	blau
Thonerderückstand	0,71	1,21
Kieselerde	35,00	37,49
Thonerde	30,10	31,75
Natron und Kali	28,00	23,77
Gesammtmenge an Schwefel . .	6,25	6,69
Schwefel und Schwefelsäure . .	—	0,59

Beim Uebergang des weissen Ultramarins in blaues tritt also Natrium aus.

liche Masse wird mit Wasser ausgelaugt, feinst gemahlen, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene grüne Ultramarin hat als grüne Farbe nur einen untergeordneten Werth, da es an Schönheit den meisten Kupferfarben nachsteht.

Die Ueberführung des grünen Ultramarin in blaues geschieht durch Rösten mit Schwefel bei niedriger Temperatur und unter Luftzutritt, so dass der Schwefel zu Schwefligsäure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil des Natriums Natriumsulfat bildet.

Die fein geriebene Farbe wird geschlämmt, dann auf Horden in geheizten Räumen getrocknet.

Das Soda-Ultramarin, wie es z. B. in Hannover dargestellt wird, ist entweder reines Soda-Ultramarin oder ein Gemenge davon mit Sulfat-Ultramarin. Der Satz besteht beispielsweise aus:

	I	II	III
Kaolin	100	100	100
Sulfat	—	41	—
Soda	100	41	90
Kohle	12	17	6
Schwefel	60	13	100
Colophonium	—	—	6

Das Erhitzen des Gemenges geschieht in Häfen oder in Muffelöfen. Es bildet sich ein grün gefärbtes Product, welches so porös ist, dass es den Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit aufzunehmen vermag und beim Erkalten des Ofens ohne Weiteres in Ultramarinblau übergeführt wird. (Vgl. J. 1891, 461.)

Gasanalysen des Verf. (J. 1876, 555) bestätigen, dass der Process in Tiegelöfen rascher verläuft als in Muffelöfen. Schon 2 bis 3 Stunden nach dem Anfeuern des Ofens beginnt eine lebhafte Entwickelung von Schwefligsäure; nach etwa 10 Stunden fällt der Gehalt der Gase an Schwefeldioxyd von 2 bis 3 auf 0,5 Proc. Die Gase der Muffelöfen enthalten in der Regel kaum 0,5 Proc. Die Ausnutzung des Brennstoffes in den Tiegelöfen ist, wie der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase zeigt, sehr gut und ungleich besser als in Muffelöfen, welche von viel überschüssiger atmosphärischer Luft durchstrichen werden. Dadurch erklärt sich auch der unverhältnissmässig grössere Brennstoffverbrauch derselben. Nach Reinecke erfordern 100 k blauer Rohbrand im Tiegelofen 50 k, im Muffelofen dagegen 146 k einer guten westfälischen Steinkohle. Kohlenoxyd ist in den Gasen für gewöhnlich nicht vorhanden; nur unmittelbar nach dem Schüren wurden einige Male geringe Mengen desselben aufgefunden. Von einer reducirenden Flamme in den Ultramarinöfen ist demnach nicht die Rede. Im Gegentheil zeigt der Sauerstoffverlust in den Verbrennungsgasen, der in Tiegelöfen selbst auf 3 Proc. steigt, dass, abgesehen von dem zur Bildung von Schwefeltrioxyd erforderlichen Sauerstoff, die Ultramarinmasse während des Brennprocesses Sauerstoff absorbirt.

Kieselreiches Ultramarin ist Soda-Ultramarin, bei dessen Bereitung fein vertheilte Kieselerde zugesetzt wurde und zwar 5 bis 10 Proc. vom Gewicht des Kaolins. Das durch das Kieselerdeverfahren dargestellte Ultramarin ist sofort blau. Es widersteht einer Alaunlösung und zwar um so besser, je mehr Kieselsäure es enthält, und ist durch eine eigenthümlich röthliche Färbung ausgezeichnet. Kieselreiches Ultramarin wird in Tiegeln oder in Masse in Steinkasten gebrannt. Letztere Methode gibt farbreichere und gegen Alaun besonders widerstandsfähige Waare. Man hat Oefen, welche die Mischung für 2,5 bis 5 t Ultramarin in einem Kasten fassen und zu einem Brande bis zu 3 Wochen lang geschürt werden. Solche Kasten sind 5 bis 6 m lang, 3 bis 4 m breit und die Mischung darin 30 bis 40 cm hoch aufgeschüttet und mit feuerfesten Ziegeln zugedeckt. Sie werden ganz vom Feuer umspielt.

In Masse gebranntes Blau hat freien Schwefel, der sich besonders beim Schlämmen der Farbe im Satze anhäuft; solche Ultramarine sind für Anwendungen nicht zu gebrauchen, bei welchen freier Schwefel schadet, also z. B. in Kattundruckereien und Appreturen, in welchen die heissen Walzen durch Schwefel verschmiert werden. Den Schwefel durch Erhitzen des Ultramarins zu entfernen, geht nicht, auch leidet durch Erhitzen die Lebhaftigkeit des Blaus. Auch die Entfernung des freien Schwefels durch Kochen des Blaus mit Auflösungen ätzender Alkalien oder Soda geht nicht, da hierdurch die kieselreichen Ultramarine angegriffen werden.

Um den freien Schwefel aus Roh-Ultramarin zu entfernen, kocht man dasselbe mit einer Auflösung von Schwefelnatrium (Na_2S) in Wasser durch Dampf. Die düsterste Satzwaare wird dadurch oft sehr schön rein blau. (Vgl. J. 1876, 555.)

Kieselreiche alaunfeste Waare hat in der Regel ein dunkles röthliches Blau. Um reinblaue Töne auch von kieselreichen Mischungen zu erhalten, brennt man dieselben in dichten Tiegeln, wobei die Farbe grün wird. Dieses Grün wird gepulvert und bei beschränktem Luftzutritt mit Zuführung von wenig Wasserdampf auf 160 bis 180° erhitzt, wodurch es nach Belieben reinblau bis grünlichblau wird. Es wurde so eine hoch kieselreiche Mischung zu gutem Blau gebrannt, die auf 69,32 Kieselerde nur 30,67 Thonerde hatte, oder auf 1 Aeq. Al_2O_3 3,84 Aeq. SiO_2, während sonst die kieselreichsten Ultramarine höchstens 66,7 Kieselerde auf 33,3 Thonerde hatten (J. 1890, 553).

Kieselreiches Blau aus der Hirschberger Fabrik (I bis IV) und ebensolches aus der Marienberger Fabrik (V und VI), untersucht, gaben nach Guckelberger folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	VI
Silicium	19,2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Aluminium	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Natrium	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
Schwefel	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
Sauerstoff	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

Ultramarinviolett wird erhalten durch Behandeln von Ultramarin mit Chlor und Wasserdampf, oder mit Salzsäure und Luft oder mit Salmiak. Durch weitere Einwirkung von Salzsäure entsteht Ultramarinroth (J. 1890, 556).

Weitere Analysen:

	Grünes Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselarmes Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselreiches Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselreiches Ultramarin gefunden Salzwerke
Na	17,02	15,66	14,66	14,9
Al	15,81	15,39	12,55	13,1
Si	17,51	16,87	17,29	18,4
S	7,91	5,69	11,38	15,1

Violettes Ultramarin Wunder			Ultramarinroth Wunder			Lichtblau Wunder		
für	berechnet	gefunden	für	berechnet	gefunden	für	berechnet	gefunden
Na_5	12,4	11,7	Na_3	7,9	8,1	Na_5	12,4	11,9
Al_4	11,7	13,1	Al_4	12,3	13,3	Al_4	11,7	13,1
Si_6	18,2	19,4	Si_6	19,1	19,3	Si_6	18,2	19,7
S_4	13,9	13,3	S_4	14,6	15,2	S_4	13,9	12,7
O_{25}	43,4	42,1	O_{25}	45,6	43,4	O_{25}	43,3	42,0
H_3	0,32	0,38	H_5	0,57	0,72	H_5	0,54	0,62

Die Gase aus Tiegelöfen enthalten, wie erwähnt, bis 3,3 Proc. Schwefligsäure und Schwefelsäure, welche (besonders bei feuchter Luft) die Umgebung schädigen. Für die Ausnutzung derselben wäre vielleicht das Verfahren von Hänisch und Schröder (J. 1884, 271; 1886, 267; 1888, 398) vortheilhaft. — Für die Unschädlichmachung hat sich das Verfahren auf Schindler's Werk mit Kalkstein und Wasser (J. 1880, 247; 1881, 177) bewährt. Die sauren Gase werden mittels eines Gebläses durch die in den Kammern aufgeschichteten 150 Tonnen Kalkstein gesaugt, welche von Wasser überrieselt werden. Das Waschwasser wird in den Muldefluss abgeleitet. (J. 1889.) Empfehlenswerth ist das Verfahren von Egestorff's Salzwerke mit Kalkmilch (J. 1893, 371).

Zur Gewinnung von Schwefligsäure bei der Herstellung von Ultramarin will Curtius (J. 1891) mit feuerfestem Cement bekleidete eiserne Retorten verwenden.

Constitution des Ultramarins. Marggraf widerlegte bereits im Jahre 1758 die damals verbreitete Ansicht, dass der Lasurstein Kupfer enthalte und dass dieses die Ursache der Färbung sei; da die Analyse ihm Eisenoxyd ergab, so erklärte er das Eisen in dem Ultramarin für das färbende Princip. Guyton de Morveau schrieb die Farbe dem Schwefeleisen zu, Knapp dem sog. schwarzen Schwefel (J. 1888, 514).

Da nach Guckelberger (J. 1882) im Farbstoff für Si_2 ziemlich genau Na_2 enthalten sind, so muss die Beschickung für Si_2 etwa Na_4 enthalten. Der Einwirkung von SO_2 bei geeigneter Temperatur ausgesetzt, kann ohne Sauerstoffaustritt aus $Na_2 + 2SO_2 = S + Na_2SO_4$ entstehen, d. h. der nascente Schwefel füllt die Lücke aus, welche durch den Austritt von Na_2 entstanden; man kann daher vielleicht aus $Si_2Al_2Na_4O_9$ eine Verbindung $Si_2Al_2Na_2SO_9$ erhalten, d. h. Ultramarinblau. Darnach ist kein Na_2S in der Verbindung und, wenn sich unter dem zersetzenden Einfluss von wässerigen Säuren Schwefelwasserstoff oder neben diesem Schwefligsäure entwickelt und sich zugleich Schwefel abscheidet, so geschieht dies, weil mit dem nascenten Schwefel sich die Bestandtheile des Wassers umsetzen. — Die Zusammensetzung des Ultramaringrüns entspricht der Formel $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$. Unter dem Einfluss der Temperatur werden die 5 Mol. Na_2SO_4 der Beschickung durch die Kohle zu $5\,Na_2SO_3$. Bei steigender Temperatur zerfallen 4 Mol. Na_2SO_3 in $3\,Na_2SO_4 + Na_2S$. Das 5. Molecül mag vorerst als unverändert gedacht werden. Das regenerirte Sulfat (3 Mol.) wird durch Kohle wieder zu $3\,Na_2SO_3$ reducirt, die mit dem noch vorhandenen Molecül Na_2SO_3 die bekannte Umwandlung durch die Hitze erfahren, so dass in einem gewissen Stadium $3\,Na_2SO_4$ und $2\,Na_2S$ vorhanden sind. Bei Zunahme der Temperatur wird endlich die SiO_2 in Reaction treten, unter Mithilfe der Kohle entzieht sie dem schwefelsauren Natrium Na_2O; es entsteht $Si_6Al_6Na_6O_{24}$, ein ungesättigter mit 2 freien Affinitäten begabter Kern. Die entweichende SO_2 wirkt auf die vorhandenen $2\,Na_2S$; es entsteht Sulfat und 2 NaS, welche die freien Affinitäten des Kern befriedigen. So entsteht $NaS—\overset{\overset{O}{\vee}}{Si}—O\ldots\overset{\overset{O}{\vee}}{Si}—O—SNa$, d. i. Ultramaringrün.

In den blauen Schichten geht anfänglich dasselbe vor sich, aber die aus den grünen entweichende SO_2 wirkt Natrium entziehend; es entsteht hier eine neue Menge Na_2SO_4, so dass im Rohgrün $^3/_5$, im Rohblau $^4/_5$ Schwefel gefunden werden müssen, wie die Versuche auch ergeben haben; $^1/_5$ des Schwefels entweicht zum Theil als SO_2, zum Theil als Schwefel. Die von Silber untersuchte Verbindung ist nach Guckelberger als $Si_6Al_6Na_4(OH)_2O_{23}$ zu betrachten. Denkt man sich nun in dieser Verbindung HO durch das gleichwerthige NaS ersetzt, so ist der einfachste Ausdruck für Ultramarinblau gefunden $= Si_6Al_6Na_4(NaS)_2O_{23}$. Das kieselreiche Blau $Si_6Al_6Na_4(NaS)_2O_{20} + S_2$ enthält den Schwefel entweder als NaS—S, oder es wirken —S—S— statt Al_2O_3. Guckelberger stellt schliesslich folgende Formeln auf:

$$\text{Kieselarmes Ultramarin}\left\{\begin{array}{l} S_3<\begin{array}{l}Si_6Al_6Na_7O_{24}\\ Si_6Al_6Na_6O_{23}\end{array}\\ S_3<\begin{array}{l}Si_6Al_6Na_6O_{23}\\ Si_6Al_6Na_7O_{24}\end{array}\end{array}\right. \qquad \text{Kieselreiches Ultramarin}\left\{\begin{array}{l} S_3<\begin{array}{l}Si_6Al_4S_2Na_7O_{21}\\ Si_6Al_4S_2Na_6O_{20}\end{array}\\ S_3<\begin{array}{l}Si_6Al_4S_2Na_6O_{20}\\ Si_6Al_4S_2Na_7O_{21}\end{array}\end{array}\right.$$

Nach Bröger und Bäckström sind in den künstlichen Ultramarinproducten folgende einander homöomorph ersetzende Verbindungen anzunehmen:

$$\begin{array}{ll} Na_3Al_3Si_3O_{12} & = N,\\ Na_2Al_2Si_4O_{12} & = A,\\ Na_4[Al.(S.Na)]Al_2.Si_3O_{12} & = U(S_1),\\ Na_4[Al.(S_2Na)]Al_2.Si_3O_{12} & = U(S_2),\\ Na_4[Al.(S_3Na)]Al_2.Si_3O_{12} & = U(S_3). \end{array}$$

Auch treten Verbindungen, in welchen die Radicale $[Al.(SO_4.Na)]$, $[Al.(SO_3.Na)]$ oder $[Al(S_2O_3.Na)]$ mit dem gemeinsamen Sodalithkerne verbunden sind, in geringerer Menge hinzu. Die Verbindung $U(S_1)$ scheint hauptsächlich im weissen, die Verbindungen $U(S_2)$ und N im grünen, $U(S_3)$ und N oder A in den verschiedenen blauen Ultramarinen die herrschenden zu sein. Somit dürfte es als sehr wahrscheinlich angesehen werden können, dass im blauen Lasurit und im blauen künstlichen Ultramarin die färbende Verbindung in beiden Fällen dieselbe ist, nämlich eine der Sodalithgruppe angehörige reguläre Verbindung $Na_4[Al.(S_3.Na)]Al_2[SiO_4]_3$; dass im künstlichen Ultramarin in isomorpher Mischung mit derselben eine in dem natürlichen Lasurit, wie in der Natur überhaupt, unbekannte Verbindung $Na_3Al_3[SiO_4]_3$ in die Zusammensetzung eingeht, ist durch die eigenthümlichen Bildungsbedingungen desselben erklärt (J. 1891, 455).

Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins. Ultramarin wird von alkalischen Laugen nicht angegriffen, jedoch durch Säuren, selbst durch sauer reagirende Salze, wie z. B. durch concentrirte Alaunlösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt. Die Bezeichnung: säurefestes Ultramarin bezieht sich nur auf die Widerstandsfähigkeit gegen Alaun, welche durch Zugeben von Kieselerde erzielt wird.

Es hat als blaue Farbe die Smalte und ähnliche Kobaltfarben fast gänzlich, Lackmus und Berlinerblau zum Theil verdrängt. Es dient besonders zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, sowie in der Wasserglasmalerei oder Stereochromie, zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, in der Buchdruckerei und in der Lithographie u. s. w. Ein grosser Theil des Ultramarins wird angewendet, um an sich gelblich- oder röthlichweisse Stoffe dem Auge rein weiss erscheinen zu lassen; die blaue Farbe des Ultramarins wirkt auf den schmutziggelben Ton zu Weiss ergänzend. So blaut man Leinwand, Papiermasse, Wäsche, Kalkmilch beim Anstreichen, die Stärke, das Barytweiss, die Stearin- und Paraffinmasse zur Kerzenfabrikation und endlich auch den Zucker. Das grüne Ultramarin findet namentlich als ordinäre Tüncher-, seltener als Tapetenfarbe Anwendung.

Kreide, die man früher häufig zusetzte, findet sich nur selten als Verfälschungsmittel des Ultramarins, da man in dem Thon und dem Annalin (gemahlenem Rohgyps zuerst von der Annenmühle bei Osterode a. H. dargestellt) ein geeigneteres Mittel zum Strecken des Ultramarins hat. Schwerspathpulver und Permanentweiss findet sich mitunter dem Ultramarin beigemengt. Ein Zusatz von Glycerin oder Syrup hält das Gemisch feucht und lässt es dunkler erscheinen.

Zinn-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Musivgold (Zinnsulfid: SnS_2) wird dargestellt, indem man ein Amalgam aus 4 Th. Zinn und 2 Th. Quecksilber mit $2^1/_3$ Th. Schwefel und 2 Th. Salmiak innig gemischt in einen Kolben gibt, welchen man in einem Sandbade ungefähr 2 Stunden lang nach und nach stärker erhitzt. Zuerst entweicht Salmiak, darauf sublimirt Quecksilber als Zinnober mit kleinen Mengen von Zinnchlorid verunreinigt, und zurück bleibt Musivgold.

Nach Lagutt (J. 1897) bildet sich Musivgold nach

$$Sn + 4NH_4Cl + S = SnS_2 + 4NH_4Cl.$$

Er empfiehlt für

I. Hellgelb	II. Röthlich
50 g Zinnsalz	50 g Zinnamalgam (1:1)
25 g Schwefelblumen	25 g Zinnsalz
	35 g Schwefelblumen
	35 g Ammonchlorid.

Das fein gepulverte Gemisch wird in eine 300 bis 400 cc fassende Retorte gefüllt und diese mit einem Streifen Asbestpapier an dem zu erwärmenden Ende dreifach umgeben, oder es wird eine Kappe aus Asbestpapier auf die Retorte leicht aufgesetzt, so dass sie überall gut anliegt. Man kann von Zeit zu Zeit den Asbest abnehmen, um die Farbe des Productes im Innern zu beobachten; ist diese nur dunkelbraun, so kann die Retorte weiter in derselben Weise erhitzt werden; ist die Farbe schwarz, so deutet das auf die Wirkung von Zinnsulfür in Folge zu grosser Hitze; man wird daher die Flamme kleiner machen müssen.

Das Musivgold bildet zarte goldgelbe oder bräunlichgelbe metallglänzende Schuppen. Es findet besonders beim Bronziren der Lampenfüsse Anwendung, da das gewöhnliche Bronzepulver durch den häufig sauer reagirenden Lack verdorben würde.

Zinnsalz (Chlorzinn: $SnCl_2 . 2H_2O$) wird durch Auflösen von Zinnspänen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Nach Nöllner soll man die Salzsäuredämpfe auf gekörntes Zinn, welches in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken lassen, und die aus den Vorlagen abfliesende concentrirte Zinnsalzlösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von gekörntem Zinn eindampfen (J. 1885, 342). Zinnchlorür siedet bei 606°.

Zinnsalz bildet monoklinoëdrische Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Die wässerige Lösung scheidet bald ein basisches Salz ab; durch Zusatz von Weinsäure wird dieses

vermieden. — Man benutzt das Zinnsalz als Reductionsmittel von Indig, Eisenoxyd und Kupferoxyd und als Beizmittel in der Färberei.

Zinnchlorid ($SnCl_4 . 5H_2O$) erhält man durch Lösen von Zinnoxyd in Salzsäure. Die unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 Proc. vom Gewicht des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, etwa 5 Proc. gebrannter Magnesia und 20 bis 40 Proc. Sand oder Infusorienerde vermischt. Aus der getrockneten porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strom von überhitztem Wasserdampf oder einem indifferenten Gase abdestillirt (J. 1885).

Das sogenannte salpetersaure Zinn der Färber wird durch Auflösen von gekörntem Zinn in Königswasser erhalten; diese Lösung führt in der Färberei den Namen Physik, Composition, Rosirsalz. Eine Verbindung des Zinnchlorids mit Salmiak, $SnCl_4 + 2NH_4Cl$, wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei als Beize benutzt. Eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes ändert sich beim Kochen nicht, die verdünnte aber lässt alles in dem Doppelsalze enthaltene Zinnoxyd durch Kochen fallen.

Natriumstannat (Zinnoxyd-Natron: Na_2SnO_3). Man schmilzt Zinnstein mit Aetznatron zusammen und lässt die geklärte Lösung krystallisiren. Oder man digerirt Bleiglätte mit Natronlauge von ungefähr 22 Proc. Natrongehalt und verdünnt die entstandene Lösung, wenn man das zu erzeugende Natriumstannat in Lösung aufbewahren will, und zwar über dem Niederschlage. In die heisse Lösung des Natriumplumbates bringt man gekörntes Zinn, worauf Blei in Form von Bleischwamm sich ausscheidet und Natriumstannat sich bildet. Man kann jedoch auch sofort die Natronlauge mit Bleiglätte und gekörntem Zinn zusammenbringen und das Gemisch kochen, bis alles Zinn gelöst ist.

Das Natriumstannat — Präparir- oder Grundirsalz wird ebenfalls in der Färberei und im Zeugdruck verwendet.

Schwefelantimon (*Antimonium crudum:* Sb_2S_3). Das ausgesaigerte Schwefelantimon findet sich im Handel meist in der kegelförmigen Gestalt der Gefässe, in denen es erstarrt (vgl. S. 313). Es dient besonders zur Herstellung von Antimonverbindungen.

Goldschwefel (Antimonpentasulfid: Sb_2S_5) wird durch Zersetzen von Natriumsulfantimoniat mit Salzsäure erhalten. Gepulvertes Schwefelantimon wird mit Schwefel und Natronlauge gekocht; aus der Lösung krystallisirt das sog. Schlippe'sche Salz: $Na_3SbS_4 . 9H_2O$. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt:

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + 3H_2S + Sb_2S_5.$$

Bei Darstellung von Goldschwefel lässt sich nach Bertsch & Harmsen (J. 1897) die Entwickelung von Schwefelwasserstoff vermeiden, wenn das Schlippe'sche Salz mit einer Flüssigkeit zersetzt wird, welche so viel Antimonsäure enthält, wie dem bei der Reaction auftretenden Schwefelwasserstoff entspricht; dieser verbindet sich mit der Antimonsäure zu Goldschwefel:

$$\text{I. } 5Na_3SbS_4 + 3SbCl_5 = 4Sb_2S_5 + 15NaCl.$$

$$\text{II. } 10Na_3SbS_4 + 30HCl + 3Sb_2O_5 = 8Sb_2S_5 + 30NaCl + 15H_2O.$$

Der Goldschwefel wird namentlich zum Vulkanisiren von Kautschuk verwandt. Da zu diesem Zweck meist auch noch Schwefel erforderlich ist, so wird vortheilhaft Thiosulfat (überoxydirte Lauge von Sodarückständen o. dgl.) zugesetzt, wodurch gleichzeitig die unangenehme Schwefelwasserstoffentwickelung verhütet wird.

Neapelgelb, eine orangegelbe, sehr beständige Oel- und Schmelzfarbe, ist wesentlich antimonsaures Blei. Man glüht 1 Th. Brechweinstein mit 2 Th. Bleinitrat und 4 Th. Kochsalz, bei mässiger Rothglühhitze 2 Stunden lang, sodass es schmilzt, und bringt die Masse nach dem Erkalten in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt. Neuerdings stellt man es durch Rösten eines Gemenges von Antimonoxyd mit

Bleiglätte dar. Für Schmelzfarben wird das Neapelgelb mit Bleiglas zusammengeschmolzen.

Antimonzinnober (Antimonoxysulfuret: $Sb_6S_6O_3$) wird erhalten, wenn Natrium- oder Calciumthiosulfatlösung mit Antimonchlorür bis zum Sieden erhitzt wird; der gebildete Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein carminrothes zartes Pulver; Luft und Licht verändern ihn nicht. Man füllt mit Dampf geheizte grosse Holzbottiche zu $^7/_8$ mit der Lösung des Calciumthiosulfats, setzt dann nach und nach Antimonchlorürlösung zu und erhitzt unter Umrühren bis auf 60°. Der orangerothe Niederschlag wird nach dem Absetzenlassen ausgewaschen und bei etwa 50° getrocknet.

Antimonoxyd: Sb_2O_3, durch Rösten von Schwefelantimon oder durch Fällen von Chlorantimonlösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt, ist als Bleiweissersatz vorgeschlagen worden.

Fluorantimon, SbF_3, dient seit einigen Jahren statt des theueren Brechweinstein als Beize in der Färberei. Es wird hergestellt durch Lösen von Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure. Um die Uebelstände zu vermeiden, welche die Versendung von Antimonfluorid mit sich bringt, vermischt man das flüssige Antimonfluorid mit Alkalichloriden oder Alkalisulfaten und verdunstet zur Krystallisation. Wichtig ist besonders das antimonfluoridschwefelsaure Ammonium, $SbF_3 . (NH_4)_2SO_4$, mit 46,94 Proc. Antimonoxyd; krystallisirt sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und gestattet, selbst durch Krystallisiren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen eine vollkommen reine Verbindung abzuscheiden. In Wasser ist dies Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten löslich, indem bei 24° 1 Th. Wasser 1,4 Th. Salz, bei Siedetemperatur 1 Th. Wasser sogar 15 Th. Salz auflöst (J. 1888).

Nach v. Rad (J. 1890) werden entsprechend den Verhältnissen:

$$(NH_4)_2HPO_4 + 26HF + 4Sb_2O_3 = 8SbF_3 . 2NH_4F + 12H_2O + H_3PO_4$$

zur Gewinnung des Doppelsalzes $8SbF_3 . 2NH_4F$ 132 Th. Ammoniumphosphat (zweibasisches) in 1040 Th. Fluorwasserstoffsäure (50proc.) gelöst, dann 1168 Th. Antimonoxyd eingetragen. Die Krystallisation beginnt zugleich mit dem Erkalten der Lösung.

Derselbe (J. 1896) empfiehlt die Doppelverbindung: SbF_3, $NH_4O . SO_3$, $NaOSO_3$. — Nach Frölich wird ein inniges Gemenge von Antimonerz, Flussspath und Alkali- oder Ammoniumnitrat fein gemahlen in warme, mit Wasser auf 50° B. verdünnte Schwefelsäure möglichst rasch unter Umrühren eingetragen; die Masse wird mit Wasser ausgekocht:

$$Sb_2S_3 + 4CaF_2 + 2RNO_3 + 4H_2SO_4 = 2(SbF_3RF) + 4CaSO_4 + N_2O_2 + 3S + 4H_2O.$$

Derselbe (J. 1896) empfiehlt die Oxalsäuredoppelverbindung:

$$12HF + 2C_2H_2O_4 + 3Sb_2O_3 + 2C_2O_4K_2 + 2KOH =$$
$$= 2[(C_2O_4)_2SbOK_3, 2SbF_3] + 9H_2O.$$

Arsensäure wird im Grossen nach Schoop in folgender Weise hergestellt. Die im Grundrisse (Fig. 522 S. 642) in $^1/_{200}$ n. Gr. dargestellte Anlage besteht aus den Entwicklern *A*, den Absorptionsgefässen *B*, einer Neutralisirpfanne *C* und einer Eindampfpfanne *D*. 6 Entwickler *A* sind mit 5 Vorlagen *v* auf geeignete Art verbunden. Von der letzten Vorlage führt das Rohr *r* zu den Condensationstöpfen *B*. Nachdem die Gase diese Gefässe durchströmt haben, treten sie durch ein Rohr *z* in den Kamin. Kurz vor dem Austritte ist eine Glasröhre *g* eingeschaltet, welche die Farbe der Gase erkennen lässt. — Der Entwickler besteht aus einem etwa 3 hl fassenden Thongefässe *A* (Fig. 523 S. 642 in $^1/_{30}$ n. Gr.), welches drei mit Wasserverschluss versehene Oeffnungen besitzt. Die mittlere, grosse Oeffnung ist zur Aufnahme eines cylindrischen Thoneinsatzes *R* bestimmt. Der Einsatz ist in seiner unteren Hälfte siebartig durchbohrt. Durch eine kleinere Oeffnung *o* im Deckel wird das Arsenikpulver eingetragen.

Die Oeffnung *a* dient zum Eintragen der Salpetersäure, während die dritte kleinere Oeffnung das Gasableitungsrohr *n* aufnimmt. Das ganze Thongefäss steht in einer Holzbütte *H* und kann mit Wasser umgeben werden, dessen Temperatur mittels eines Wasser- bez. Dampfleitungsrohres *w* und *d* beliebig geregelt werden kann. Die Abzugsröhre *n* mündet in ein Thongefäss, welches im Wesentlichen dieselbe Form hat wie die in Fig. 523 in $^1/_{30}$ n. Gr. abgebildeten Condensationsgefässe *B*, jedoch mit

Fig. 522.

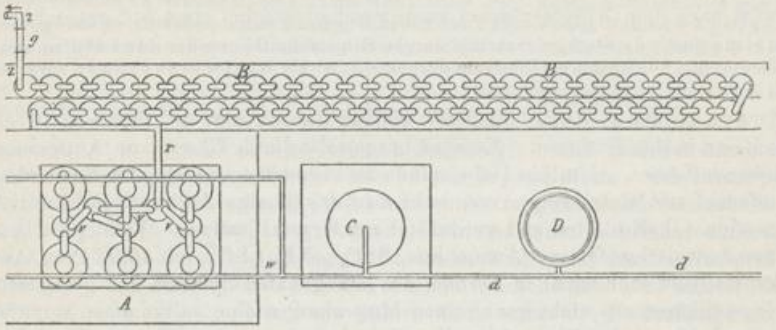


Fig. 523.

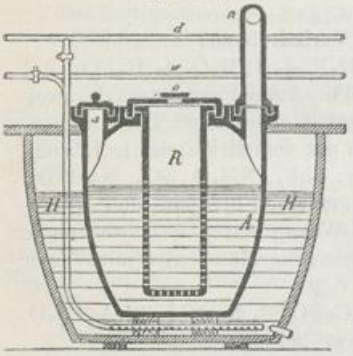


Fig. 524.

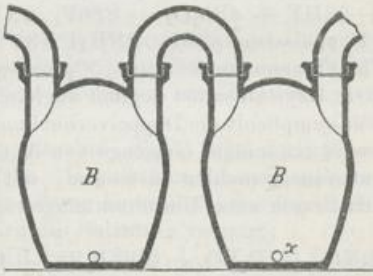
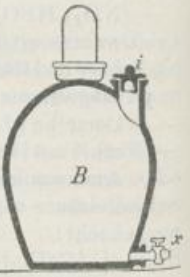


Fig. 525.



3 (anstatt 2) Oeffnungen versehen ist. Die 5 Vorlagen *v* sind unter sich mit den Entwicklern *A* derart verbunden, dass die Dämpfe eines Entwicklers 2 bis 3 Vorlagen durchstreichen müssen, ehe dieselben in die eigentlichen Condensationstöpfe *B* gelangen. Diese Anordnung ist namentlich zur Verhütung von Verlusten bei etwaigem Uebersteigen der Reactionsmasse eines Entwicklers so getroffen, indem der Schaum leicht in den Vorlagen *v* Platz findet und die Condensationstöpfe *B* nicht zu erreichen im Stande ist. Die Condensationsgefässe *B* (Fig. 524 und 525) enthalten zwei grosse Oeffnungen für die Aufnahme des Gaszu- und des Gasableitungsrohres, sowie eine kleine Oeffnung *i* zum Nachfüllen von Wasser bez. verdünnter Salpetersäure. Nahe des Bodens ist endlich eine kleinere, durch einen Thonhahn verschlossene Oeffnung *x*, welche zum Ablassen der Säure dient. Die Zahl der Töpfe ist wenigstens auf 60 zu bemessen, um unvollständige Condensation zu vermeiden. In dem Maasse, als der Inhalt der den Entwicklern *A* zunächst stehenden Töpfe die nöthige Concentration erlangt (das spec. Gewicht soll 1,32 bis 1,35 sein), wird derselbe abgezogen und

durch die gleiche Menge Flüssigkeit aus dem nächsten, von den Entwicklern entfernten Topf ersetzt. Während man in den dem Kamine zunächst stehenden Topf Wasser einfüllt, zieht man vom ersten Condensationsgefässe Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht ab.

In je einen Entwickler werden 180 k Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gew. gefüllt und nun 150 k Arsenikpulver eingetragen. Während ganz reine Salpetersäure erst bei höherer Temperatur oxydirend wirkt, dann aber fast augenblicklich, beginnt die rohe Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu wirken, was wahrscheinlich einer kleinen Beimengung von Salzsäure zuzuschreiben ist. Die Hauptreaction beginnt aber erst bei etwa 65°. Während unterhalb dieser Temperatur die Reaction sehr träge verläuft, erreicht dieselbe die grösste Heftigkeit gegen 70°; über dieser Temperatur nimmt die Stärke der Reaction wieder ab. Es wird also am Anfange nur wenig Arsenik eingetragen, dann durch Einleiten von Dampf in das Wasserbad erwärmt bis gegen 70° und nur sehr vorsichtig Arsenik in kleinen Posten eingetragen. Durchschnittlich dauert die Reactionszeit 60 Stunden. Zuletzt wird stärker erhitzt und das Ende der Einwirkung durch Proben festgestellt. Eine kleine Probe der Masse wird in einem Porzellanschälchen mit etwas Arsenik auf der Spiritusflamme erhitzt und, wenn dann nur noch eine spurenweise Entwickelung von Salpetrigsäuredämpfen stattfindet, der Process unterbrochen. Die Masse wird etwas erkalten gelassen und dann mittels Heber aus den Entwicklern *A* abgezogen und in die Neutralisirpfanne *C* gebracht. Enthält das Gemisch sämmtlicher 6 Entwickler noch etwas freie Salpetersäure, so wird Arsen hinzugefügt; enthält derselbe aber überschüssige Arsenigsäure, dann wird Salpetersäure zugesetzt. In beiden Fällen wird der Kesselinhalt so weit erhitzt, bis die Gasentwickelung vollständig aufhört. Die Concentration der Arsensäure wird auf 75° gebracht und die syrupförmige Masse nach dem Erkalten in Fässer abgezogen. — Von grösster Wichtigkeit ist eine fortwährende, sorgfältige Ueberwachung der Entwickler, um ein Uebersteigen der Masse zu verhüten. Ist die Gasentwickelung sehr heftig, so wird kaltes Wasser aus der Leitung *w* in die Holzbütte *H* fliessen gelassen und erst nach Beruhigung des Inhaltes wieder erwärmt. — Im Allgemeinen hält sich die Temperatur des Gemisches ziemlich fest, indem die Gasentwickelung desto mehr Wärme absorbirt, je stärker dieselbe vor sich geht. Natürlich darf nie Arsenik in grösserer Menge vorhanden sein, indem dann leicht die bei der Reaction stattfindende Wärmeentwickelung ein Uebersteigen veranlasst. Durch den lose aufliegenden Deckel strömt so viel Luft zu, als zur Oxydation der Stickoxyde erforderlich ist. Zeigt das Glasrohr *g* vor dem Kamine gelbe Färbung, dann ist entweder zu wenig Luft in den Absorptionstöpfen *B*, oder die Einwirkung in sämmtlichen Entwicklern *A* ist zu stürmisch. Bei sorgfältig überwachtem Betriebe werden etwa 75 Proc. der Salpetersäure zurückgewonnen, wobei sicherlich noch bessere Regenerirung zu ermöglichen ist.

Ausser zur Erzeugung von Fuchsin wurde die Arsensäure, beziehentlich das Natronsalz derselben als Beize bei der Zeugdruckerei und auch in der Türkischrothfärberei verwendet. Dasselbe ist jedoch in letzterer Industrie durch das phosphorsaure Natron verdrängt worden. (Vgl. S. 666.)

Gold-, Silber- und Quecksilberverbindungen.

Goldpurpur (Cassius-Purpur), zuerst von Cassius in Leiden 1663 dargestellt, hat die Eigenschaft, Glasflüssen eine schöne rothe Farbe zu ertheilen und wird daher in der Buntglasfabrikation, sowie in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet. Nach Bolley digerirt man 10,7 Th. Zinnchlorid-Chlorammonium mit Zinn, bis dasselbe aufgelöst ist, verdünnt mit 18 Th. Wasser, die Goldlösung mit 36 Th. Wasser und vermischt beide Flüssigkeiten. Müller (J. 1885) nimmt zur Herstellung von 10 g eines 10proc. Purpurs eine 9 g Zinnsäure (SnO_2) äquivalente Menge Zinnchlorid ($SnCl_4$), löst dasselbe in etwa 200 cc Wasser, fügt eine Lösung von kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, sodann 1 g Gold als Chlorid und Traubenzucker hinzu, verdünnt auf 300 cc und erwärmt, bis der schönste Farbenton eingetreten ist.

Die wasserlösliche Form des Goldpurpurs erhält man nach Schneider (J. 1893), wenn man die Legirung von Gold, Zinn und Silber mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt, das erhaltene schwarze Pulver mit Wasser auswäscht, in Ammoniak löst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches dialysirt. Die erhaltene prächtig rubinrothe Lösung des Goldpurpurs ist sehr beständig. Der lösliche Goldpurpur ist ein Ge-

menge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure. Nach Zsigmondy (J. 1898) ist Goldpurpur ein Gemenge von collodialer Zinnsäure mit collodialem Golde.

Goldsalz, welches in der Photographie zur Tönung oder Färbung der Papierbilder dient, ist Goldchlorid-Chlornatrium, $AuCl_3 . NaCl . 2H_2O$.

Silbernitrat (Silbersalpeter, Höllenstein: $AgNO_3$). Silber wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum vollständigen Zersetzen des salpetersauren Kupfers erhitzt. Die zurückbleibende Masse wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft; die erhaltenen Krystalle werden oft geschmolzen und in Form von Stängelchen gebracht.

Silbernitrat dient zur Erzeugung von Silberspiegeln, zur Verzierung von Porzellan, in grösster Menge aber zu photographischen Zwecken (jährlich annähernd 30 Mill. Mark).

Quecksilberoxyd, HgO, wird durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von Quecksilberoxydnitrat mit metallischem Quecksilber dargestellt. Es wird zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate und zum Anstrich für den eisernen Körper der Oceandampfer als Mittel gegen Molluskenansatz verwendet.

Quecksilberchlorid (Sublimat: $HgCl_2$) wird durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilber mit Kochsalz:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2,$$

oder durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure dargestellt. Im sublimirten Zustande bildet es eine weisse krystallinische Masse, die bei 260° schmilzt, bei 290° siedet, sich in 13,5 Th. Wasser von 20° und in 1,85 Th. Wasser von 100°, ferner in 2,3 Th. kaltem und in 1,18 Th. siedendem Alkohol auflöst.

Das Quecksilberchlorid dient zum Conserviren von Holz (Kyanisiren), zur Bereitung von Anilinroth, im Zeugdruck als Reservage, zum Stahlätzen und zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate.

Zinnober, HgS, kommt, wie S. 318 erwähnt, als Mineral vor, und war schon zu Plinius' Zeiten unter dem Namen „Minium" bekannt. Auf trockenem Wege erhält man den Zinnober, indem man 540 Th. Quecksilber mit 75 Th. Schwefel innig mengt und das entstandene schwarze Pulver sublimirt. Die sublimirte Masse ist cochenillerothglänzend und gibt beim Zerreiben ein scharlachrothes Pulver. Man soll die Scharlachfarbe des Zinnobers dadurch sehr erhöhen, dass man dem Gemenge vor dem Sublimiren 1 Proc. Schwefelantimon zusetzt und den Zinnober nach dem Zerreiben Monate lang an einem dunklen Orte mit verdünnter Salpetersäure digerirt. — Auf nassem Wege erhält man den, Vermillon genannten, Zinnober, indem man weissen Präcipitat (NH_2HgCl, den man durch Fällen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak erhält) mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammon digerirt (Liebig) oder (nach Hausamann) mit einer Natriumthiosulfatlösung bis 80° erwärmt. Nach dem Brunner'schen Verfahren mischt man 114 Th. Schwefel mit 300 Th. Quecksilber und etwas Kalilösung, indem man die Stoffe in gut verschlossenen Flaschen an einen sich hin und her bewegenden Theil einer Maschine befestigt. Die schwarze Verbindung wird mit einer Lösung von 75 Th. Kali in 400 Th. Wasser gemischt und im Wasserbade bei 45° erhitzt. Nach einigen Stunden nimmt die Masse eine rothe Farbe an; sie wird in kaltes Wasser gegossen, gewaschen und getrocknet. (Vgl. J. 1894, 509.)

Der im Handel vorkommende Zinnober wird zuweilen mit Mennige, Eisenoxyd, Chromzinnober, Schwerspath oder Gyps verfälscht. Beim Erhitzen bleiben diese Stoffe zurück. Reiner Zinnober ist in Natriumsulfhydrat, NaSH, leicht und vollkommen löslich.

Kupferverbindungen.

Kupfervitriol (Kupfersulfat, Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, cyprischer oder blauer Vitriol: $CuSO_4 . 5H_2O$) findet sich in der Natur als Ueberzug, oder auf-

gelöst im sog. Cementwasser der Kupfergruben. Er krystallisirt in lasurblauen triklinoëdrischen Säulen, welche sich in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Das gekörnte Kupfer wird in grossen Fässern auf einem Siebboden mit verdünnter Schwefelsäure zeitweilig berieselt; unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff bildet sich Sulfat:

$$Cu + H_2SO_4 + O = CuSO_4 + H_2O.$$

Gewöhnlichen Kupfervitriol erhält man zuweilen durch Abdampfen von Cementwasser zum Krystallisiren. Concentrationsstein oder Spurstein, der ungefähr 60 Proc. Kupfer enthält, wird nach dem Rösten mit Schwefelsäure behandelt, die Auflösung abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt; aus der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge fällt man den Rest des Kupfers durch Eisen. Der so gewonnene Kupfervitriol enthält ungefähr 3 Proc. Eisenvitriol und zuweilen, wenn die Kupfersteine nickelhaltig waren, auch Nickelvitriol. — Kupferabfälle, Kupferasche, Kupferhammerschlag werden in einem Flammofen bis zur vollständigen Oxydation erhitzt, dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst. — Man erhält ferner Kupfervitriol als Nebenproduct bei Scheidung des Goldes vom Silber (S. 282).

Doppelvitriol oder gemischter Vitriol ist ein aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestehender, zusammenkrystallisirter Vitriol. Salzburgervitriol (Doppel-Adler) enthält 76 Proc., Admonter 83 Proc. und Doppel-Admonter 80 Proc. schwefelsaures Eisenoxydul. Zuweilen findet sich in dem gemischten Vitriol auch noch schwefelsaures Zink.

Anwendung. Der Kupfervitriol wird verwendet zur Darstellung der Kupferfarben, zum Verkupfern, zum Brüniren des Eisens, zum Färben des Goldes, zum Präpariren der gebrannten Thonmassen, zum Schwarzfärben von Tuch und Wollgarn, als Reservage in der kalten Indigküpe, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke und zum Ausbringen von Silber (S. 284).

Braunschweiger Grün. Gegenwärtig kommt im Handel unter diesem Namen meist basisch kohlensaures Kupfer, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, vor, eine Nachahmung des Berggrün, fein gemahlener Malachit. Man fällt Kupfervitriol mit kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Calcium, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und tönt mit Permanentweiss, Zinkweiss oder Gyps, nicht selten auch mit Schweinfurtergrün.

Bremerblau oder Bremergrün ist wesentlich Kupferhydrat, dessen Farbe etwas ins Grünliche geht. Als Wasser- und Leimfarbe gibt es ein helles Blau, mit Oel angewendet geht dagegen die ursprüngliche blaue Farbe schon nach 24 Stunden in Grün über, welches dadurch entsteht, dass sich das Kupferoxyd mit den Fettsäuren des Oeles zu grüner Kupferseife verbindet.

Casselmann's Grün wird dargestellt, indem man eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der sich bildende Niederschlag ist basisches Kupferoxyd von der Formel $CuSO_4 . 3Cu(OH)_2 . 4H_2O$. Getrocknet und zerrieben ist diese Farbe, nächst dem Schweinfurter Grün, die schönste aller Kupferfarben.

Mineralgrün oder Scheele's Grün entspricht der Formel $Cu_2As_2O_6 . 2H_2O$. Eine Auflösung von 6 Th. reinem Kupfervitriol wird mit einer Lösung von 2 Th. Arsenigsäure und 8 Th. krystallisirter Soda unter beständigem Umrühren versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Zuweilen versteht man unter Mineralgrün (Malachitgrün) fein geriebenen Malachit oder auch basisches Kupferhydrat.

Mineralblau bildet meist die helleren, mit Thon oder Kaolin u. dgl. versetzten Sorten von Berlinerblau, Andere bezeichnen damit oder mit Bergblau *(cendres bleues)* eine blaue Malerfarbe, welche früher durch Mahlen und Schlemmen der reinsten Stücken des Kupferlasurs, $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, in Tyrol und zu Chessey bei Lyon dargestellt

wurde. Jetzt soll man es darstellen, indem man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer mit Aetzkalk oder Kali fällt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Kreide, Gyps oder Schwerspath tönt.

Kalkblau oder Neuwiederblau wird durch Fällen einer Lösung von 100 Th. Kupfervitriol und 12,5 Th. Salmiak mittels der Kalkmilch von 30 Th. gebranntem Kalk in der Kälte dargestellt. Das Gemenge vom Kupferhydrat und Gyps: $2CaSO_4 . 2H_2O + 3Cu(OH)_2$ ist reiner blau als das Bremerblau, besitzt im Wasser ziemliche Deckkraft, aber wenig in Oel.

Das Oelblau *(Bleu Horace Vernet)* ist Schwefelkupfer, CuS. Man verwendet hierzu das als Kupferindig vorkommende Schwefelkupfer, oder man schmilzt fein zertheiltes Kupfer mit Kaliumschwefelleber und behandelt die Schmelze mit Wasser, wobei das Schwefelkupfer in kleinen glänzenden bläulichen Krystallen zurückbleibt.

Zinnsaures Kupferoxyd oder Gentele's Grün, durch Fällen von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhalten, ist eine schöne grüne Farbe.

Aegyptisches Blau. Diese von den alten Römern hergestellte Farbe, welche besonders zu Wandmalereien Anwendung fand und z. B. im alten Pompeji häufig angetroffen wird, ist eine Doppelverbindung von Kalk- mit Kupfersilicat:

Kieselsäure	63,7 Proc.
Kalk	13,3
Kupferoxyd	21,3

Die Verbindung bildet kleine dem quadratischen System angehörende Krystalle; sie wird von Schwefelsäure gar nicht, von Kalk erst bei hoher Temperatur angegriffen; Schwefelammonium soll sie nicht schwärzen (J. 1889, 495). Man erhält sie durch Fritten einer Mischung von 70 Th. Sand, 15 Th. Kupferoxyd, 25 Th. Kreide und 6 Th. Natriumcarbonat. Fouqué empfiehlt statt Soda Kaliumsulfat zu verwenden.

Grünspan oder essigsaures Kupfer. Man unterscheidet basischen und neutralen Grünspan. Der basische oder blaue Grünspan wird hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier dargestellt. Man überlässt Weintreber in Fässern sich selbst; wenn nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen ein deutlicher Essiggeruch sich entwickelt, werden die Treber mit erhitzten Kupferblechen, welche man vorher mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet hat, in irdene Häfen geschichtet und diese in einem kühlen Keller aufgestellt. Wenn sich auf den Blechen eine hinreichend starke Decke von Grünspan gebildet hat, kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan mit Wasser an und bringt den Brei in lederne Beutel, denen man durch Pressen eine viereckige Form gibt. Die vom Grünspan befreiten Bleche werden von Neuem benutzt, bis dieselben aufgelöst sind. Dieser Grünspan ist blau und ist anzusehen als $Cu(C_2H_3O_2)_2 . Cu(OH)_2 . 5H_2O$. — In Grenoble werden Kupferplatten mit Essig befeuchtet und an einem warmen Orte aufgestellt, oder Kupferplatten mit Flanelllappen, welche mit Essig getränkt sind, geschichtet; dieser Grünspan ist grün und hat die Zusammensetzung $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 2Cu(OH)_2$.

Neutraler Grünspan wird erhalten durch Auflösen des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Bleizucker:

$$CuSO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbSO_4 + Cu(C_2H_3O_2)_2.$$

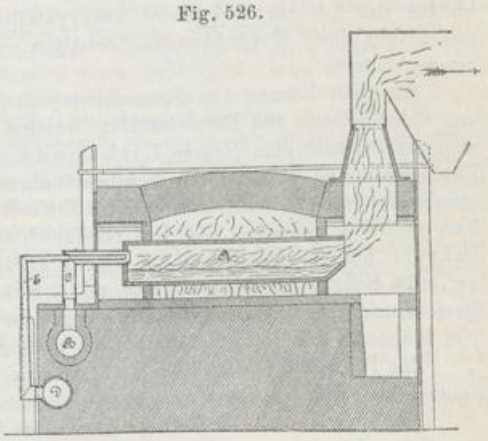
Schweinfurtergrün ist die schönste, aber auch die gesundheitsgefährlichste aller Kupferfarben; sie wird auch Wienergrün, Neuwiedergrün, Mitisgrün, Kirchbergergrün, Kaisergrün, Papageigrün genannt, je nachdem das eigentliche Schweinfurtergrün rein oder mit Schwerspath, schwefelsaurem Blei, Chromgelb u. dgl. getönt ist. Nach Ehrmann ist das Schweinfurtergrün im reinen Zustande eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel

$Cu(C_2H_3O_2)_2 . 3Cu(AsO_2)_2$. Zur Herstellung löst man gleiche Theile Arsenigsäure und Grünspan in Wasser und mischt die concentrirten Lösungen siedend heiss mit einander. Es bildet sich sofort ein flockiger olivengrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer, während die Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, so wird er dicht und krystallinisch; zugleich bilden sich grüne Stellen, welche nach und nach grösser werden, bis er nach einigen Stunden vollständig in eine intensiv grüne, körnig krystallinische Masse übergegangen ist. Das so gebildete Schweinfurtergrün wird abfiltrirt und gewaschen. — Sattler hat die Bildung des Schweinfurtergrüns mikroskopisch verfolgt (J. 1888).

Zink- und Cadmiumverbindungen.

Zinkweiss, Zinkoxyd, ZnO, erhält man durch Erhitzen von Zink an der Luft oder auch direct aus den Erzen. Man verwendet meist Retorten, welche denen der Leuchtgasfabriken ähnlich sind und zu 8 bis 18 in zwei rückwärts zusammenstossenden Reihen in einem Flammofen liegen. In die bis zum Weissglühen erhitzten Retorten wird Zink gebracht; dasselbe verwandelt sich in Dämpfe, welche beim Austritt aus der Retorte einen bis auf 300° erhitzten Luftstrom treffen und dadurch zu Zinkoxyd verbrennen. Dasselbe wird durch den Luftstrom in Kammern geführt, in welchen es sich allmählich absetzt. Freytag empfiehlt Retorten *A* (Fig. 526) von ovalem Querschnitt, welche an der Vorderseite mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, am anderen Ende dagegen für den Austritt der Zinkdämpfe geöffnet sind. Die Retorte wird mit Rohzink beschickt und von aussen bis zur Weissglut erhitzt. In dem Deckel befindet sich eine Oeffnung zum Durchstecken des Flammrohres *C*, welches der Retorte aus dem Generator von *B* aus Koksgase zuführt. Es wird ein besonderes Luftzuführungsrohr *E*, welches durch den Kanal *D* mit der äusseren Luft verbunden ist, in den Deckel der Muffel eingeschaltet, am zweckmässigsten in das Gasflammrohr *C*. Durch die hierdurch bewirkte reichliche Luftzuführung wird erreicht, dass eine schnellere Oxydation des Zinkes, wie auch eine vollständige Verbrennung der unreinen Koksgase stattfindet. Das erhaltene Product soll tadellos rein sein. (J. 1888.)

Fig. 526.



Bei der directen Darstellung von Zinkweiss aus den Erzen wird das geröstete Erz auf dem Roste eines Ofens, der mit Koks oder Anthracit beschickt ist, zum Glühen gebracht, dann wird unter den Rost ein Luftstrom geführt. Man leitet die entweichenden Dämpfe durch Kanäle, in welchen sie unter Luftzutritt stark erhitzt werden, wobei das Zink vollständig zu Zinkweiss verbrennt, nach den Niederschlagskammern. (J. 1894, 310.)

Nach dem Verfahren von Schnabel (J. 1880) wird der Blei, Silber, Kupfer u. dgl. enthaltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium in Ammoniakwasser digerirt. Die dadurch erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird, nachdem das ebenfalls theilweise aufgelöste Kupfer durch Zink ausgefällt worden, destillirt und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die in den bleiernen Gefässen zurückbleibenden Silber und Blei haltigen Oxyde werden behufs Gewinnung des Silbers

beim Treibprocess zugeschlagen. — Um nach Hampe und Schnabel (J. 1897) eine glatte Umsetzung nach der Formel

$$ZnSO_4 + C = ZnO + SO_2 + CO$$

zu erzielen, ist es nothwendig, dass das Zinksulfat entwässert wird, dass die Mischung mit der Holzkohle ausserordentlich innig ist und dass eine Temperatur von 650° möglichst annähernd innegehalten wird. — Hampe (J. 1898) empfahl ferner in derselben Weise zinkoxydhaltige Mineralfarben herzustellen.

Kohlensaures Zink empfiehlt Hinsberg als Farbstoff; er fällt eine Lösung von Zinkvitriol mit Ammoniumcarbonat (J. 1887).

Zur Herstellung von phosphorescirendem Schwefelzink fällt Henry (J. 1893) ein reines Zinksalz mit Ammoniak:

$$ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl,$$

löst den so gebildeten Zinkoxydhydrat-Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit, welche Chlorammonium enthält, zu trennen, wieder in überschüssigem Ammoniak auf und fällt die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff

$$Zn(OH)_2 + H_2S = ZnS + 2H_2O.$$

Das erhaltene Schwefelzink wird ungefähr $^1/_2$ Stunde hindurch in einem Porzellantiegel geglüht.

Zinkvitriol, Zinksulfat, schwefelsaures Zink, auch weisser Vitriol oder Galitzenstein, $ZnSO_4 . 7H_2O$, entsteht beim Verwittern von Zinkblende und beim Rösten blendehaltiger Erze; letztere werden mit heissem Wasser ausgelaugt, so dass beim Abkühlen der Lösung Zinkvitriol auskrystallisirt. In entsprechender Weise wird es aus zinkhaltigen Pyritabbränden erhalten, sowie durch Lösen von Zinkabfällen in Schwefelsäure.

Mit einer Lösung von Schwefelbaryum gefällt, bildet das Zinksulfat ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat, welches nach dem Glühen und Pulvern als Bleiweissersatz unter dem Namen Lithopone oder Zinkolith vielfach Anwendung findet. Zur Gewinnung einer guten lichtbeständigen Farbe wurde von Cawley (J. 1891) eine siedende, möglichst concentrirte Zinksalzlösung mit einer concentrirten Schwefelbaryumlösung versetzt. Zu dem Niederschlag wurde 0,5 Proc. frisch gefälltes Magnesiahydrat und fein gepulvertes Kochsalz gefügt. Der Niederschlag wurde getrocknet, auf etwa Bohnengrösse zerkleinert, mit 3 Proc. Chlorammonium vermischt und geglüht. Neuerdings wird die Lösung nur erwärmt, der Niederschlag von $ZnSBaSO_4$ ohne Zusatz von Magnesia und Chlorammonium bei mässiger Temperatur geglüht (J. 1898, 418).

Zur Herstellung von Sulfopone fällt Steinau (J. 1894) Zinksulfat mit Schwefelcalcium:

$$CaS + ZnSO_4 = CaSO_4 + ZnS.$$

Das Schwefelcalcium wird in löslicher Form dadurch erhalten, dass 50 Th. Schwefelblüthe mit 50 Th. Aetzkalk in 1000 Th. Wasser gekocht werden.

Als Zinkanhydrid oder Zinkbaryt bezeichnet Alberti (J. 1895) Farbstoffe, welche entstehen, wenn gemahlener Zinkvitriol mit der äquivalenten Menge Kreide oder Witherit innigst gemischt und in geeigneten Oefen mehrere Stunden einer mässigen Glühhitze ausgesetzt wird.

Chlorzink, $ZnCl_2$, erhält man durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure; die erhaltene Lösung wird bis zum Syrup abgedampft. Oder auch durch Zersetzen der aus zinkhaltigen Pyritabbränden erhaltenen Zinkvitriollösung mit Chlornatrium; Glaubersalz krystallisirt heraus. Wasserfreies Chlorzink entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkvitriol und Kochsalz: $ZnSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + ZnCl_2$, wobei Chlorzink sublimirt.

Anwendung. Chlorzink dient besonders zum Conserviren der hölzernen Eisenbahnschwellen, ferner statt Schwefelsäure zum Läutern von Oel, Herstellung von Pergamentpapier u. s. w. Das sogenannte Löthsalz ist eine Verbindung von Chlorzink mit Salmiak ($2NH_4Cl + ZnCl_2$).

— Zinkoxychlorür, dadurch erhalten, dass man in flüssiges Chlorzink (oder Eisen- oder Manganchlorür) Zinkweiss einrührt, ist von Sorel als plastische Masse (Metallkitt, Zahnkitt) vorgeschlagen worden.

Cadmiumfarben, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumsalzlösungen hergestellt werden, bestehen alle aus Einfachschwefelcadmium, CdS, in verschiedenen physikalischen Zuständen. Diese Farben sind vollständig lichtbeständig und für die Oelmalerei zu empfehlen.

Richards (J. 1898) empfiehlt für die Herstellung von Cadmiumgelb Cadmium als Anode in einer auf 75° erwärmten 10proc. Lösung von Natriumhyposulfit. Röpper (J. 1899) verwendet Elektroden aus Cadmium und als Elektrolyt eine etwa 10proc. Natriumhyposulfitlösung. Durch die Lösung sendet man einen Wechselstrom. Dabei wird an jeder Elektrode, so lange sie Anode ist, unlösliches Schwefelcadmium gebildet, während an derselben Elektrode, so lange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird.

Buchner (J. 1891) unterscheidet 4 Modificationen von Schwefelcadmium; zwei davon (α und β) bilden den Farbstoff des Handels. Die α-Modification bildet einen schweren Niederschlag und entsteht durch Fällung von Cadmiumsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in neutralen oder schwach sauren Lösungen. Die Farbe ist rein citronengelb, mit Oel angerieben sehr stark deckend; mit Weiss gemischt rein gelb, nicht röthlich gebend. Durch nascirenden Wasserstoff u. dgl. geht es in die β-Modification über. Mit Schwefelpulver gemengt und geglüht geht es theilweise in die Modification δ über. Sowohl in trockenem als auch in feuchtem Zustande oder unter Wasser wird diese Modification unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft zu schwefelsaurem Cadmium oxydirt, wenn auch sehr langsam. Mit Oel angerieben findet unter dem Einflusse des Lichtes eine Oxydation nicht statt. Im Dunkeln ist diese Abart unveränderlich. Beim Erhitzen wird die gelbe Modification zuerst dunkelgelb, dann orange, prachtvoll carmoisinroth, zuletzt dunkelviolettroth. Nach Entfernung der Wärmequelle wird das Product rasch durch alle Töne rückwärts wieder hellgelb. Bei längerem Erhitzen an der Luft kann das Product einen bräunlichen Ton annehmen, herrührend von etwas entstandenem Cadmiumoxyd. Je nach der Art und Dauer der Wärmeeinwirkung kann manchmal nach dem Erhitzen das Product roth bleiben und nicht mehr gelb werden. — β-Modification entsteht durch Fällung von Cadmiumsalzen in stark sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Die Farbe ist mennigroth, von grosser Leuchtkraft; mit Oel angerieben stark deckend; mit Weiss gemischt roth, nicht gelbliche Farbentöne gebend. Mikrokrystallinisch, wahrscheinlich hexagonale Formen. Auch diese Abart kommt als Greenokit in der Natur vor. Bei der Lösung in Säuren geht diese Abart zuerst in die gelbe über; ebenso wird bei starkem und langem Erhitzen oft ein Uebergang in die α-Modification nach dem Abkühlen bemerkbar. Wenn sie keine α-Modification enthält, wird sie wahrscheinlich weder trocken noch feucht durch den Luftsauerstoff unter Einwirkung des Lichtes oxydirt und bleibt unverändert. Im Dunkeln, sowie mit Oel angerieben dem Lichte ausgesetzt bleibt die β-Modification unverändert. Bei kurzem Erhitzen wird diese Abart dunkelroth, carmoisinroth, dunkelviolettroth, um nach Entfernung der Wärmequelle wieder zurück bis zu roth zu gehen.

Bleiverbindungen.

Bleioxyd, PbO. Man unterscheidet Massicot und Bleiglätte (vgl. J. 1883, 441). Massicot (gelbes Bleioxyd, Glasmacherglätte) ist gelb, häufig mit einem Stich ins Röthliche, welches durch Erhitzen von Bleicarbonat, meist aber durch Erhitzen von Blei auf einem Flammherd gewonnen wird. Es schmilzt in der Rothglühhitze leicht zu einer glasartigen Masse, dem Bleiglas, welches aber meist ein Gemisch von geschmolzenem Bleioxyd mit kieselsaurem Blei ist. Die Bleiglätte ist geschmolzenes krystallinisches Bleioxyd und wird als Hüttenproduct bei dem Silberverhüttungsprocesse beim Abtreiben des Reichbleies gewonnen (S. 266). Durch Auslaugen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann sie von dem beigemengten Kupferoxyd befreit werden.

Bleioxyd absorbirt aus der Luft Kohlensäure, schmilzt leicht mit Kieselsäure und Silicaten zu leicht schmelzbaren Gläsern. Es löst sich in Essigsäure, Salpetersäure, sehr verdünnter Salz-

säure, auch in Kali- und Natronlauge; in kohlensauren Alkalien ist es unlöslich. Es wird verwendet zur Darstellung von Krystallglas, Flintglas und Strass, zu Glasuren und als Fluss in der Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firniss, von Bleipflaster (Blei-Oleat), von Kitt, Mennige und essigsaurem Blei.

Mennige, Minium, Pb_3O_4 oder Pb_4O_5, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Bleioxyd unter Umrühren bei Luftzutritt. Zuweilen erzeugt man die Mennige aus Bleioxyd, welches man aus Blei in dem Flammofen selbst dargestellt hat. Die beste Sorte, die Orangemennige (Pariserroth, Mineralorange, Goldsatinnober, Saturnzinnober) erhält man durch Rösten von Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur; sie ist lockerer als die aus Blei oder Bleioxyd dargestellte Mennige und besitzt eine weit lebhaftere Farbe.

Mennige enthält nach Löwe oft Bleioxyd und kohlensaures Blei, welche beide durch längeres Erwärmen und schliessliches Kochen mit einer 10- bis 12proc. Bleinitratlösung entfernt werden können. So gereinigte Mennige gibt beim Behandeln mit reiner verdünnter Salpetersäure 25,4 bis 25,7 Proc. Bleisuperoxyd, entsprechend der Formel Pb_4O_5. Durch fortgesetztes vorsichtiges Erhitzen bildet sich Pb_3O_4. — Bei der Mennigbildung ist somit nicht nur die Temperatur, sondern auch die Zeitdauer des Brennens zu berücksichtigen. So lange die Brennprobe noch freies Bleioxyd enthält und die Farbe im gereinigten Zustande der Zusammensetzung Pb_4O_5 entspricht, liegt die Gefahr des Umschlagens des Brandes viel weniger nahe, als bei der Zusammensetzung Pb_3O_4 (J. 1889, 488). Sie ist zuweilen mit Theerfarben geschönt (J. 1898, 421.)

Anwendung. Zur Fabrikation des Bleiglases, zur Darstellung von Kitt für Gasröhren und als Farbenmittel.

Bleisuperoxyd, PbO_2, bleibt beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure als braunes Pulver zurück. Nach Lyte (J. 1884) bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Chlorkalk auf Chlorblei in wässeriger Lösung Bleisuperoxyd nur langsam nach der Formel:

$$CaO_2ClH + PbCl_2 + H_2O = PbO(OH)_2 + CaCl_2 + HCl.$$

Beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich Chlor. Um dies zu vermeiden, wird das Chlorblei, in heisser Chlorcalciumlauge gelöst, in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch gegossen:

$$2PbCl_2 + Ca(OH)_2 + 2Ca.OCl.OH = 2PbO(OH)_2 + 3CaCl_2.$$

Man erhält ferner Bleisuperoxyd, wenn man in ein Gemisch von 2 Mol. Chlorblei und 3 Mol. Kalkhydrat Chlor einleitet.

Bleisuperoxyd lässt sich ferner elektrolytisch nach dem Verfahren von Luckow (S. 653) herstellen, sowie aus Plumbaten. Naef (J. 1893) schmilzt Bleioxyd mit Alkalinitrat und erhitzt das Natriumplumbat mit Wasser, wodurch Bleisuperoxyd ausgeschieden wird. Meist werden die Plumbate durch Erhitzen von Alkalien mit Bleioxyd im Luftstrome dargestellt. So verwendet die Chem. Fabrik Bettenhausen (J. 1894) zur Darstellung der Orthoplumbate auf 1 Mol. Bleioxyd 2 Mol. Alkalicarbonat:

$$PbO + 2Na_2CO_3 + O = Na_4PbO_4 + 2CO_2,$$

zur Darstellung der Metaplumbate dagegen gleiche Molecüle Bleioxyd und Alkalicarbonat:

$$PbO + Na_2CO_3 + O = Na_2PbO_3 + CO_2.$$

Die zur Bildung der Alkaliplumbate geeignete Temperatur liegt unter, aber nahe bei dem Schmelzpunkt der betreffenden Alkalicarbonate, so dass eine sorgfältige Regelung der Temperatur nöthig ist. — Alkaliplumbate zerfallen mit Wasser:

$$Na_4PbO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4NaOH$$

oder

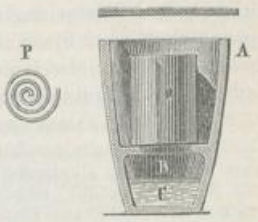
$$Na_2PbO_3 + H_2O = PbO_2 + 2NaOH.$$

Bleiacetat, Bleizucker, essigsaures Blei, $Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$, krystallisirt in vierseitigen Säulen, welche sich in 1,66 Th. Wasser und 8 Th. Alkohol lösen. Man löst Bleioxyd in Essig und lässt krystallisiren.

Anwendung. In der Färberei, zur Bereitung der essigsauren Thonerde (Aluminiumacetat, Rothbeize), bei der Firnissbereitung und zur Darstellung von Farbstoffen, namentlich von Bleiweiss und Chromgelb.

Bleiweiss, basisches Bleicarbonat, $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$. Beim holländischen Verfahren wird Blei in Berührung mit Essigdämpfen, Kohlensäure und Sauerstoff bei geeigneter Temperatur in Bleiweiss verwandelt. Das Blei wird in dünnen, spiralförmig gewundenen Blechen in irdene, inwendig glasirte Töpfe (Fig. 527) gebracht, auf deren Boden sich mit Bierhefe gemischter Essig befindet; die Töpfe werden mit Bleiplatten bedeckt und in Lohe o. dgl. eingegraben. Durch die eintretende Gährung wird die Temperatur erhöht, der Essig verdampft, und dadurch unter Mitwirkung des Sauerstoffs basisches Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$, gebildet, welches durch die erzeugte Kohlensäure in Bleiweiss und neutrales Bleiacetat zersetzt wird. — Walton (J. 1875) will die Töpfe auf kleine Wagen zwischen den Lohbeeten anbringen.

Fig. 527.



Die eigenthümliche Rothfärbung, welche Bleiweiss, nach dem holländischen Verfahren dargestellt, zuweilen zeigt, ist nach Krämer (1872) eine Folge fehlerhafter Darstellung und des Mangels an Kohlensäure; der rothfärbende Stoff selbst ist eine dem Bleisuboxyd sehr nahestehende Verbindung.

Bei dem Kammerverfahren oder dem deutschen Verfahren[1]) werden geheizte Kammern benutzt, deren Boden eine mit durchlöcherten Dielen bedeckte Kufe bildet, in welcher sich erwärmter Essig befindet, so dass die Essigdämpfe in die Kammern treten. Die aufgehängten Bleibleche werden so allmählich in Bleiweiss verwandelt. Dieses Rohproduct wird von dem Gehalte an Bleiacetat durch Auswaschen von dem unangegriffenen Blei durch Schlämmen befreit. In neuerer Zeit wird die Zuleitung von Luft, Wasserdampf, Essig und Kohlensäure in die Kammern geregelt. Oder man bringt das feingekörnte, mit 1 bis 1,5 Proc. Essig befeuchtete Blei in die, vom Boden aus mit Dampf auf ungefähr 35° erwärmten Fächer eines hölzernen Kastens, in welchen ein Strom von Kohlensäure und Dampf geleitet wird, um die Atmosphäre im Innern und das Blei eben feucht zu halten. Nach 10 bis 14 Tagen ist die Umwandlung vollendet. Das rohe Bleiweiss wird wie gewöhnlich gewaschen, geschlämmt, in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt und zuletzt getrocknet.

Nach dem englischen Verfahren wird Blei in einem Kessel geschmolzen, aus welchem es auf die Sohle eines grossen Flammofens fliesst, zu welchem ein Gebläse fortwährend Luft führt. Die so erhaltene fein zertheilte Bleiglätte wird mit 1 Proc. in Wasser aufgelösten Bleizuckers befeuchtet und hierauf in Tröge gebracht, welche oben verschlossen und unter einander verbunden sind. Dann wird durch die Bleiglätte ein Strom von Kohlensäure geleitet, welche in einem Flammofen durch Verbrennung von Koks erzeugt wird. Durch eine Dampfmaschine bewegte Krücken rühren das Oxyd beständig um, wodurch die Verbindung der Kohlensäure mit dem Oxyd begünstigt wird.

Das französische Verfahren nach Thénard und Roard besteht darin, Bleiglätte in Essigsäure aufzulösen, um eine Lösung von basischem Bleiacetat (Bleiessig), $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$, zu erzeugen. Durch Einleiten von Kohlensäure werden 2 Mol. Blei als Bleiweiss ausgefällt, während neutrales Bleiacetat in Lösung zurückbleibt. Indem man die zurückbleibende Lösung von Neuem mit Bleiglätte behandelt,

1) Vgl. J. 1881, 361; 1882, 451; 1883, 443; 1884, 403; 1885, 320; 1886, 348; 1887, 592; 1888, 516; 1890, 561; 1891, 502; 1892, 391; 1894, 537.

bildet sich wieder basisches Bleiacetat (Bleiessig), aus welchem durch Kohlensäure abermals 2 Mol. Bleioxyd als Bleiweiss ausgefällt werden. — Nach Sanderson (J. 1898) wird durch basisches Bleiacetat Kohlensäure hindurchgeblasen, bis man einen Niederschlag von basischem Bleicarbonat erhält. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle normale Acetatlösung abgezogen und eine neue Ladung von basischem Bleiacetat in den Behälter gebracht. Die neue Ladung wird mit dem bereits erhaltenen Niederschlag durch gründliches Aufrühren vermischt und darauf das Ganze in derselben Weise nochmals mit Kohlensäure behandelt. Man verwendet Kalkofengase, auch wohl die Kohlensäure, welche sich bei der Gährung des Mostes, der Bierwürze und Branntweinmaische entwickelt, oder benutzt, z. B. bei Brohl, das der Erde entströmende Kohlensäuregas.

Nach Kubel hat eine mässig concentrirte Lösung von essigsaurer Magnesia die Fähigkeit, Bleioxyd sehr rasch in Bleihydrat zu verwandeln und zum grössten Theile zu lösen, so dass die Lösung alkalische Reaction zeigt. Aus der Lösung wird das Blei mittels Kohlensäure als Bleiweiss gefällt, während eine von Blei nahezu freie Magnesiumacetatlösung zurückbleibt, welche wiederum zur Lösung von Bleioxyd Verwendung finden kann. Das auf diese Weise hergestellte Bleiweiss soll dem nach dem französischen Verfahren hergestellten an Güte mindestens gleichkommen, nicht krystallinisch, leicht zerreiblich und von vorzüglicher Deckkraft sein.

Zur Bleiweissherstellung löst Löwe (J. 1888) 50 Th. neutrales essigsaures Blei oder 43,6 Th. neutrales salpetersaures Blei in 250 bis 300 Th. Wasser und fügt nach und nach 28 Th. festes doppeltkohlensaures Natrium unter Umrühren hinzu, oder eine Auflösung von 8 Th. wasserfreier Soda in 8 Th. Wasser und fügt darauf 9 bis 10 Th. doppeltkohlensaures Natrium hinzu, lässt den Niederschlag von kohlensaurem Blei absetzen und zieht die über ihm stehende Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag mit etwa gleichviel Wasser auf, lässt wieder absetzen und zieht die zweite Flüssigkeit nochmals ab. — 25 Th. Bleizucker löst man in 125 bis bis 150 Th. Wasser und fügt der Lösung 15 Th. feingeriebene gute Bleiglätte hinzu. Man lässt, unter zeitweisem Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden stehen, in der Wärme noch kürzer, bis alle Bleiglätte gelöst, d. i. nur ein geringer weisser Rückstand am Boden sitzt. Man zieht die Flüssigkeit behutsam von dem Bodensatz ab und gibt sie unter Umrühren zu dem einfachkohlensauren Blei. Nach gutem Vermischen lässt man das auf diese Art gebildete Bleiweiss sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, presst das Bleiweiss scharf unter der Presse aus, fängt die von diesem ablaufende Flüssigkeit auf und vereinigt dieselbe mit dem abgezogenen Antheil. Diese gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält den regenerirten Bleizucker und dient, wieder mit 15 Th. Bleiglätte versetzt, zur Ueberführung neuer Mengen einfachkohlensauren Bleies in Bleiweiss.

Arthur (J. 1895) will eine Lösung von Bleioxyd in alkalischem Natrontartrat mit Kohlensäure fällen.

Nach Bronner werden 3 Mol. frisch gefälltes Bleisulfat mit 2 Mol. Natronlauge erwärmt, wobei sich das basische Sulfat $2PbSO_4$, $Pb(HO)_2$ bildet nach der Gleichung:

$$3PbSO_4 + 2NaHO = 2PbSO_4, Pb(HO)_2 + Na_2SO_4.$$

Durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumcarbonat geht das Sulfat leicht in Bleiweiss über:

$$2PbSO_4, Pb(HO)_2 + 2Na_2CO_3 = 2PbCO_3, Pb(HO)_2 + 2Na_2SO_4, \text{ bez.}$$
$$3PbSO_4, Pb(HO)_2 + 3Na_2CO_3 = 3PbCO_3, Pb(HO)_2 + 3Na_2SO_4.$$

Durch dieses Verfahren wird das in den Kattundruckereien bei der Bereitung der Rothbeize (mordant rouge) als Nebenproduct abfallende Bleisulfat in verkäufliches Bleiweiss umgewandelt.

Zeitler (J. 1892) behandelt Bleisulfat mit Soda und das erhaltene $PbCO_3$ mit Natronlauge zur Bildung von $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$.

Bleiweiss will Tibbits elektrolytisch herstellen. Das elektrolytische Bad wird durch Auflösung von je 225 g Natriumnitrat und Ammoniumnitrat in 4,5 *l* Wasser und darauffolgende Sättigung der so erhaltenen Lösung mit Kohlendioxyd hergestellt und in grosse hölzerne Behälter von etwa 40 cm Breite, 50 cm Länge und

60 bis 75 cm Tiefe gebracht, über welche Metallstangen quer gelegt werden, an denen grosse, flache Bleiplatten von etwa 40 cm im Geviert und 2 bis 3 cm Dicke hängen. Diese Platten werden wechselweise mit dem positiven und negativen Pol einer kräftigen Dynamomaschine verbunden. Während der elektrische Strom auf dieselben einwirkt, wird durch den Boden des Behälters ein Strom von Kohlensäure eingeführt, um das Bleihydrat, so schnell wie dasselbe sich bildet, zu fällen (J. 1884, 402; 1890, 562).

Stevens (J. 1893) will eine Bleisalzlösung unter Verwendung einer Bleianode und Einleiten von Kohlensäure elektrolytisch zerlegen. Browne (J. 1893) will eine Bleianode in Alkalinitrat anwenden.

Zur elektrolytischen Herstellung von Bleiweiss und ähnlicher unlöslicher Verbindungen verwendet Luckow (J. 1897) als Elektrolyte Salzlösungen im Zustande elektrolytischer oder hydrolytischer, oder hydrolytischer und elektrolytischer Dissociation. Die Mischung der Salze erfolgt so, dass zur Darstellung von Salzen im Allgemeinen etwa 80 Proc. der Mischung Salze solcher Säuren sind, welche mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung bilden würden, und etwa 20 Proc. der Mischung Salze solcher Säuren sind, welche mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bilden würden; z. B. dient für Bleiweiss als Elektrolyt die $1^1/_2$proc. wässerige Lösung einer Mischung von 80 Th. Natriumchlorat mit 20 Th. Natriumcarbonat. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromstärke ist 50 Amp. Die Stromdichte 0,5 Amp. auf 1 qd. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach alkalisch erhalten und vorsichtig Wasser und Kohlensäure zugeführt.

Die Elektrochemische Industriegesellschaft (J. 1898) ändert das Verfahren dahin ab, dass nur eines der beiden Salze in einem hohen Verdünnungsgrad angewendet wird, das andere Salz dagegen concentrirt, und zwar in der Concentration einer besten Leitfähigkeit; dadurch wird der Energieverbrauch verringert. Zur Darstellung von Bleiweiss enthält z. B. ein Gefäss 60 *l* einer Lösung von 7 Proc. Natriumchlorat und 0,011 Proc. Natriumcarbonat. 10 Anoden und 11 Kathoden von der Oberfläche etwa 20 × 30 cm hängen mit 1,5 cm Abstand von einander im Bad. Während der Elektrolyse wird aus feinen Rohrspitzen aus isolirendem Material Kohlensäure in die Flüssigkeit eingeblasen, wodurch einestheils Circulation der Flüssigkeit, anderentheils die Erneuerung des Fällungssalzes stetig bewirkt wird. Dann ist bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 1 qdc Anode die Spannung ungefähr 1,25 bis 1,3 Volt bei einer Temperatur von 15 bis 17°.

Um das Verfahren auch für Rohstoffe und Abfälle zu verwenden, bestehen nach Luckow (1899) die Elektroden aus den sog. Elektricitätsleitern I. Klasse, d. h. aus solchen Körpern, welchen eine metallische Leitfähigkeit eigen ist. Die Elektroden erhalten die Form von Platten, wobei die Circulation des Elektrolyten (Ionenbewegung) thunlichst zu begünstigen ist. Beispielsweise werden Drahtgeflechte bez. -netze etwa in rechteckiger Form mit möglichst engen Maschen in Abständen von etwa höchstens 1 cm mit etwa 5 cm langen, an den Enden etwas zugespitzten Drähten dergestalt besetzt, dass letztere in ihrer Mitte die Geflechte bez. Netze senkrecht durchqueren und dort verlöthet sind. Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden Oxyde, Salze, Metalle und Erze werden in weniger fein vertheiltem Zustande (als Pulver, Staub, gekörnt, als Schrot, Graupen u. s. w.) mit dem passend gewählten Elektrolyten zu einem dicken, steifen Brei angerührt und in diesem Zustande, nach der Art des Schmierens der Elektroden für elektrische Sammler mit wirksamer Masse, in die Elektrodengerüste fest eingeknetet. Damit die Teigmassen nicht aus den Gerippen herausfallen können und ein inniger Zusammenhang der Füllmasse e mit ihrem Träger gesichert wird, werden die so

beschickten Gerüste, wie Fig. 528 zeigt, mit einem möglichst straff eingespannten Sack *d* aus flüssigkeitsdurchlässigem, porösem und nicht metallisch leitendem Material (Filtertuch) umgeben.

Zur Darstellung von Bleiweiss dient als Elektrolyt die $1^1/_2$ bis 2proc. wässerige Lösung einer Salzmischung, welche zu $^2/_3$ aus Natriumchlorat und zu $^1/_3$ aus Natriumcarbonat besteht; der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Bleispath. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Kohlensäure liefern, so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt. — Zur Darstellung von basischem Bleichromat (Chromorange) und Blei dient als Elektrolyt die $1^1/_2$- bis 2proc. wässerige Lösung einer Salzmischung, welche zu je $^2/_3$ aus Natriumchlorat und zu $^1/_3$ aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Rothbleierz oder Phönicit. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Chromsäure liefern, so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt.

Fig. 528.

Beiley (J. 1899) will elektrisch verdampftes Blei durch Wasserdampf und Kohlensäure in Bleiweiss überführen.

Von den in den Töpfen behandelten Bleiblechen erhält man das sog. Schieferweiss, welches in dünnen Platten in den Handel kommt. Diejenigen Bleiplatten, mit denen die Töpfe zugedeckt waren, bekommen eine dickere Kruste, aus denen das gewöhnliche Bleiweiss gebildet wird. Kremser Weiss ist reines Bleiweiss, mittels Gummiwasser in Täfelchen geformt. Perlweiss ist mit etwas Berlinerblau oder Indigo oder auch blauen Theerfarben versetzt. Grüneberg u. A. fanden das im Handel vorkommende Bleiweiss zusammengesetzt aus 2 Mol. kohlensaurem Blei und 1 Mol. Bleihydrat $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$ mit 86,3 Proc. Bleioxyd und 11,4 Proc. Kohlensäure. 100 Th. käufliches Bleiweiss von verschiedener Bezugsart enthielten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Bleioxyd	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	86,72	86,5	86,51
Kohlensäure . . .	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3	11,26
Wasser	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	2,00	2,2	2,23

1. Kremserweiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremserweiss. 5. Kohlensaures Blei, durch Nachahmung des holländischen Verfahrens von Hochstetter selbst erzeugt. 6. Bleiweiss aus Offenbach. 7. Bleiweiss aus Klagenfurt. 8. Englisches Bleiweiss nach dem holländischen Verfahren dargestellt.

Ein durch Fällung erhaltenes lockeres, krystallinisch-körniges, mithin an Bleicarbonat reicheres Bleiweiss deckt weniger, als ein nach der holländischen Methode bereitetes, dichteres. Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalte an Hydrat zunehme, mit dem Gehalt an Bleicarbonat abnehme.

Man versetzt das Bleiweiss oft mit Schwerspath, schwefelsaurem Blei, ferner mit Witherit, Kreide, Gyps oder Thon. Die Mischungen von Bleiweiss und Schwerspath oder Barytweiss führen im Handel folgende Namen: Venetianerweiss mit 50, Hamburgerweiss mit 66 und Holländisch Weiss mit 80 Proc. Baryumsulfat.

Verwendung: Malerfarbe, zu Kitt, Leinölfirniss, zur Darstellung der Mennige; es hat den Nachtheil, dass es durch Schwefelwasserstoff ausserordentlich leicht in Schwefelblei verwandelt wird.

Bleisulfat, $PbSO_4$, wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Aluminiumacetates aus Alaun und Bleizucker erhalten, welches seines geringen Deckungsvermögens wegen nicht anstatt Bleiweisses Anwendung finden konnte. Vielleicht hilft hier Bronner's Verfahren (s. o.) bez. die Herstellung von Chromgelb (J. 1891, 470). Bleisulfat als Bleiweissersatz wird direct aus Erzen hergestellt (J. 1890, 563; 1891, 503).

Basisches Chlorblei. Das von Pattinson als Ersatzmittel des Bleiweisses vorgeschlagene basische Chlorblei wird dargestellt, indem man eine heisse Lösung von Chlorblei mit einem gleichen Volumen gesättigten Kalkwassers vermischt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, $PbCl_2 . Pb(OH)_2$, der gewaschen und getrocknet wird. Ganelin (J. 1898) behandelt Chlorblei mit Magnesia:

$$2PbO_2 + MgO = Pb_2OCl_2 + MgCl_2.$$

Casseler Gelb und Turner's Gelb. Schmilzt man 1 Th. Salmiak mit 10 Th. Bleioxyd, so erhält man eine gelbe, blättrig-krystallinische Masse, welche, fein zerrieben und geschlämmt, das Casseler Gelb darstellt. Es soll nach der Formel $PbCl_2$, 7 PbO zusammengesetzt sein. Behandelt man Bleioxyd mit Kochsalzlösung, so scheidet sich weisses Bleioxychlorid ($PbCl_2$, 5 PbO) ab, welches nach dem Schmelzen Turner's Gelb genannt wird. Beide Farben haben seit der Einführung des Chromgelbes keine Bedeutung mehr. —

Bekanntmachung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken. Vom 12. April 1886.

Auf Grund des § 120 Absatz 3 und des § 139a Absatz 1 der Gewerbeordnung hat der Bundesrath folgende Vorschriften über die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken erlassen:

§ 1. Sämmtliche Arbeitsräume der Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden, müssen geräumig und hoch hergestellt, kräftig ventilirt, feucht und rein gehalten werden. Das Eintreten bleihaltigen Staubes sowie bleihaltiger Gase und Dämpfe in dieselben muss durch geeignete Vorrichtungen verhindert werden.

§ 2. Staub entwickelnde Apparate müssen an allen Fugen durch dicke Lagen von Filz oder Wollenzeug oder durch Vorrichtungen von gleicher Wirkung so abgedichtet sein, dass das Eindringen des Staubes in den Arbeitsraum verhindert wird. — Apparate dieser Art müssen mit Einrichtungen versehen sein, welche eine Spannung der Luft in denselben verhindern. Sie dürfen erst dann geöffnet werden, wenn der in ihnen entwickelte Staub sich abgesetzt hat und völlig abgekühlt ist.

§ 3. Beim Trockenmahlen, Packen, Beschicken und Entleeren der Glätte- und Mennigeöfen, beim Mennigebeuteln und bei sonstigen Operationen, bei welchen das Eintreten von Staub in den Arbeitsraum stattfinden kann, muss durch Absauge- und Abführungsvorkehrungen an der Eintrittsstelle die Verbreitung des Staubes in den Arbeitsraum verhindert werden.

§ 4. Arbeitsräume, welche gegen das Eindringen bleihaltigen Staubes oder bleihaltiger Gase und Dämpfe durch die in den §§ 1 und 2 vorgeschriebenen Einrichtungen nicht vollständig geschützt werden können, sind gegen andere Arbeitsräume so abzuschliessen, dass in die letzteren Staub, Gase oder Dämpfe nicht eindringen können.

§ 5. Die Innenflächen der Oxydir- und Trockenkammern müssen möglichst glatt und dicht hergestellt sein. Die Oxydirkammern sind während des Behängens und während des Ausnehmens feucht zu erhalten. — Der Inhalt der Oxydirkammern ist, bevor die letzteren nach Beendigung des Oxydationsprocesses zum Zweck des Ausnehmens betreten werden, gründlich zu durchfeuchten und während des Entleerens feucht zu erhalten. Ebenso sind Rohbleiweissvorräthe während der Ueberführung nach dem Schlemmraum und während des etwaigen Lagerns in demselben feucht zu halten.

§ 6. Beim Transporte und bei der Verarbeitung nasser Bleifarbenvorräthe, namentlich beim Schlemmen und Nassmahlen, ist die Handarbeit durch Anwendung mechanischer Vorrichtungen so weit zu ersetzen, dass das Beschmutzen der Kleider und Hände der dabei beschäftigten Arbeiter auf das möglichst geringe Maass beschränkt wird. — Das Auspressen von Bleiweissschlamm darf nur vorgenommen werden, nachdem die in letzterem enthaltenen löslichen Bleisalze vorher ausgefällt sind.

§ 7. In Anlagen, welche zur Herstellung von Bleifarben und Bleizucker dienen, darf jugendlichen Arbeitern die Beschäftigung und der Aufenthalt nicht gestattet werden. Arbeiterinnen dürfen innerhalb derartiger Anlagen nur in solchen Räumen und nur zu solchen Verrichtungen zugelassen werden, welche sie mit bleiischen Producten nicht in Berührung bringen.

§ 8. Der Arbeitgeber darf in Räumen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt oder verpackt werden, nur solche Personen zur Beschäftigung zulassen, welche eine Bescheinigung eines approbirten Arztes darüber beibringen, dass sie weder schwächlich, noch mit Lungen-, Nieren- oder Magenleiden oder mit Alkoholismus behaftet sind. Die Bescheinigungen sind zu sammeln und aufzubewahren und dem Aufsichtsbeamten (§ 139b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen. . . u. s. w. (vgl. J. 1886, 351; 1888, 520).

Chromverbindungen.

Zur Herstellung von Natriumdichromat, $Na_2Cr_2O_7$ [1]), wird feingemahlener Chromeisenstein meist unter Zusatz von Kalk und Soda bei Luftzutritt geröstet.

$$2FeCr_2O_4 + 4Na_2CO_3 + 7O = Fe_2O_3 + 4Na_2CrO_4 + 4CO_2.$$

1) Die Fabrikation von Alkalichromaten wurde Anfang der 80er Jahre ungefähr gleichzeitig von zwei deutschen Fabrikanten, Römer und Neuhaus, aufgenommen, nachdem die

Der Zusatz von Aetzkalk ist beim Arbeiten im Grossen unerlässlich, indem er das Zusammenfliessen der Soda bei der zur Röstung erforderlichen hohen Temperatur verhindert und der Masse eine poröse Beschaffenheit ertheilt, ohne welche der Zutritt der Luft zu den einzelnen Theilchen des Gemenges nur unvollkommen stattfinden könnte. Man verwendet z. B. auf 4,5 Th. Erz 7 Th. gebrannten Kalk und 2,25 Th. Alkalicarbonat bez. 6 Th. Erz, 3 Th. Kreide und 3 Th. calcinirte Soda oder 9 Th. Chromerz, 3 Th. Kreide, 3 Th. Soda. (Vgl. J. 1886, 345; 1894, 535.) Im Allgemeinen erweisen sich Mischungen mit hohem Kalk- und niedrigem Sodagehalt am günstigsten und gelingt die beinahe vollständige Aufschliessung des Chromeisensteins selbst dann, wenn erheblich weniger Soda vorhanden ist, als der obigen Gleichung entspricht, indem in diesem Fall eine entsprechende Menge von Calciumchromat entsteht, wie diese schon Atcherley angedeutet hat. — Das Rösten wird in aus feuerfestem Material erstellten Flammöfen von verschiedener Bauart vorgenommen. Eine zweckentsprechende Construction zeigen nach Häussermann (J. 1893) Fig. 529 bis 534, welche einen abgeänderten Bicheroux-Ofen darstellen. Die aus dem Generator aufsteigenden Gase mischen sich in einer über demselben angebrachten Verbrennungskammer mit der durch zwei Reihen wagrechter Schlitze zuströmenden, vorgewärmten Secundärluft und verbrennen in dem anstossenden, mit einem Gewölbe überspannten Flammraum, welchen sie von vorn nach hinten durchziehen, den grösseren Theil ihrer Wärme an das auf der Herdsohle 10 cm hoch lagernde Material abgebend. An dem hinteren Ende des Flammraumes werden die Gase durch eine in der Herdsohle ausgesparte Oeffnung abwärts und in den darunter gelegenen Kanal geführt, in welchem sie sich in der entgegengesetzten Richtung nach dem Schornstein zu bewegen. Hierbei umspülen sie die Seitenwände sowie die Decke des in der Längsachse des Ofens eingebauten Wärmespeichers und erhitzen die durch diesen einziehende Secundärluft vor ihrem Eintritt in die Ver-

Fig. 529.

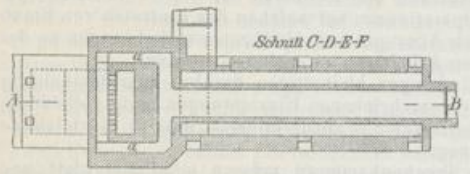
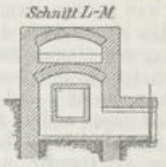


Fig. 530.



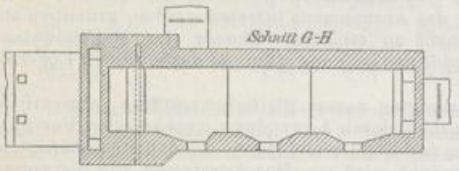


Fig. 531.

Fig. 532.

Fig. 533.

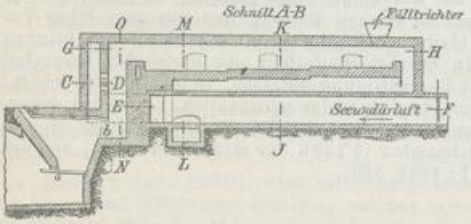
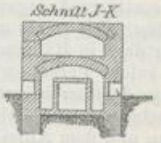


Fig. 534.



Regeneration des bei der Alizarinfabrikation abfallenden Chromoxyds schon früher im Inland betrieben worden war. 1883 folgte dann die Silesia in Saarau, und 1888 die Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M.

brennungskammer auf eine Temperatur von 300 bis 400°. Mit einem Aufwand von etwa 45 hk guter Steinkohle können rund 25 hk Erz innerhalb 24 Stunden durchgesetzt werden. — Zum Beschicken des Ofens wird zunächst $^1/_3$ der Tagesoperation auf der direct unter dem Fülltrichter gelegenen Terrasse ausgebreitet, von wo aus es nach 8 Stunden auf die mittlere Abtheilung und dann nach weiteren 8 Stunden auf die an die Feuerbrücke stossende Herdfläche gelangt, während der Rest der Post in entsprechender Weise nachgegeben wird. Die Temperatur soll an der Stelle, an welcher die Gase nach dem unteren Kanal abziehen, annähernd die Aluminiumschmelzhitze erreichen, während sie direct hinter der Feuerbrücke nicht erheblich unterhalb der Goldschmelzhitze liegen darf. Unter diesen Bedingungen geht der Oxydationsprocess auch bei geringem Sauerstoffüberschuss der Feuergase ziemlich lebhaft von statten, und gelingt es bei sorgfältiger Arbeit verhältnissmässig leicht, ein Röstgut zu erzielen, welches nur noch etwa 1 Proc. unangegriffenes Erz enthält.

Zum Zwecke der Trennung der Chromate von dem gleichzeitig entstandenen Eisenoxyd u. dgl. wird das Röstgut zunächst mit einer wässerigen Sodalösung ausgelaugt. Da die Umsetzung zwischen Calciumchromat und Natriumcarbonat nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und einer 100° übersteigenden Temperatur rasch und vollständig vor sich geht, setzt man der Masse nach dem Uebergiessen mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser (bez. Waschwässern) ungefähr 5 Proc. mehr Soda zu, als für die Bildung des Natriumsalzes erforderlich ist, und erhitzt dann das Ganze 2 bis 3 Stunden lang auf 120 bis 130°.

Die von der Filterpresse ablaufenden Flüssigkeiten, welche freies Natriumhydrat neben neutralem Chromat enthalten, werden zunächst in eisernen Pfannen auf ein spec. Gewicht von etwa 1,5 concentrirt. In diesem Zustande werden die noch heissen Laugen, aus welchen beim Erkalten die Verbindung $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ auskrystallisiren würde, auf Dichromat verarbeitet. Die Säuerung besteht darin, dass zu der concentrirten Lauge eine zum Neutralisiren des Natronhydrats, sowie zum Ueberführen des neutralen Chromats in Dichromat ausreichende Menge Schwefelsäure von etwa 80 Proc. Gehalt an H_2SO_4 gegeben wird:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Unter den angegebenen Bedingungen scheidet sich der grösste Theil des Sulfats in wasserfreier Form als schwer löslicher Niederschlag ab, während das Dichromat in Lösung bleibt. Das Mischen der Lauge und der Schwefelsäure wird in eisernen, mit Dampfmantel versehenen und innen mit Blei ausgekleideten Gefässen vorgenommen. Vor dem Zugeben der Säure, welche möglichst frei von reducirenden Verunreinigungen, wie Arsenigsäure, Stickstoffoxyden u. s. w. sein muss, wenn Verluste an Chromsäure vermieden werden sollen, wird die Lauge erwärmt, um einer Ausscheidung von neutralem, in festem Zustand nur schwierig zersetzbarem Chromat vorzubeugen. Hierauf lässt man unter beständigem Umrühren so lange Schwefelsäure einfliessen, bis eine herausgenommene Probe das Vorhandensein freier Chromsäure erkennen lässt, wozu man sich am besten des Jodkaliumstärkepapiers bedient. Der Säureüberschuss muss durch Neutralisiren mit alkalischer Lauge genau ausgeglichen werden, da bei Gegenwart freier Chromsäure das später folgende Concentriren der Flüssigkeit nicht ohne Nachtheil in Eisen vorgenommen werden kann. Nach dem Decantiren der auf etwa 50° abgekühlten Dichromatlösung wird das in dem Säuerungsgefäss zurückgebliebene Sulfat ausgeschleudert und durch Umkrystallisiren u. s. w. von der noch anhängenden Mutterlauge befreit.

Zum Abdampfen der aus der Schleuder ablaufenden Flüssigkeit bedient man sich gusseiserner, mit directer Feuerung versehener Kessel, wie solche zum Einkochen der Natronlauge gebräuchlich sind. Zunächst scheiden sich noch erhebliche Mengen von Sulfat ab, welche ausgesoggt und mit dem direct gefällten Salz zusammen aufgearbeitet werden. Bei fortgesetztem Kochen findet eine theilweise Reduction von Dichromat durch das Eisen statt, in deren Folge das später ausfallende Sulfat einen mehrere Procente betragenden Gehalt an unlöslichen Verbindungen zeigt. Sobald das spec. Gew. von 1,7 erreicht ist, wird die Flüssigkeit, welche jetzt etwa 1650 g Natriumdichromat im Liter enthält, heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Je nachdem man das Filtrat kaltrührt, oder aber in grossen, ganz angefüllten Behältern langsam und ohne Erschütterung abkühlen lässt, erhält man das Dichromat in Form feiner orangerother Nadeln

oder grosser, dem Kaliumsalze ähnlicher Krystalle, welche nach dem Abschleudern und Trocknen bei 40° bis 50° 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Gehalt guter Handelswaare an $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ schwankt zwischen 98 bis 99 Proc.; der Rest besteht im Wesentlichen aus Natriumsulfat nebst Spuren von Eisenoxyd und Thonerde. — Beim Liegen an der Luft zieht das Salz Wasser an und verändert dadurch wie auch durch Austrocknen seinen Titre, während das Kaliumsalz sich bekanntlich durch Luftbeständigkeit auszeichnet. Dieser Nachtheil wird jedoch durch den billigeren Preis und durch die leichtere Löslichkeit in Wasser aufgewogen, und kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Natriumsalz mit der Zeit das Kaliumsalz beinahe vollständig verdrängen wird.

Die Ausbeute an Natriumdichromat aus dem in Arbeit genommenen Chromeisenstein beträgt auch bei sorgfältiger Arbeit nur etwa 90 Proc. der theoretischen.

Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, wird durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium in wässeriger Lösung gewonnen:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl.$$

Die Isolirung der entstehenden Producte geschieht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse. Die Concentration der heiss zu mischenden Lösungen ist von vornherein so zu wählen, dass das schwer lösliche Kaliumsalz beim Erkalten möglichst vollständig ausfällt, und dass das Chlornatrium grösstentheils gelöst bleibt. Hierzu erweisen sich Lösungen von etwa 1500 g $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ bez. 300 g KCl im Liter am geeignetsten und verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man die Chlorkaliumlauge unter beständigem Umrühren zu der in einem eisernen Gefäss befindlichen Chromatlösung fliessen lässt, worauf sofort die Umsetzung bez. die Ausscheidung des Dichromats in Form eines krystallinischen Niederschlages vor sich geht. Das Rohsalz wird geschleudert und zur Entfernung des anhängenden Chlornatriums umkrystallisirt. Um die bekannten grossen Krystalle zu erhalten, stellt man Lösungen von etwa 570 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter her und lässt diese nach dem Filtriren bez. Decantiren von etwa ausgefallenen Verunreinigungen in gut umhüllten Behältern erkalten. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird wieder zum Lösen neuer Mengen Rohsalz benutzt, während die bei der Herstellung des Rohsalzes abfallende Flüssigkeit, in welcher unter den angegebenen Verhältnissen auf 100 Th. Chlornatrium etwa 22 bis 24 Th. Dichromat enthalten sind, concentrirt wird. In der Hitze scheidet sich zunächst chromathaltendes Kochsalz aus; beim Erkaltenlassen der concentrirten, ein spec. Gewicht von 1,38 zeigenden Lauge schiesst dagegen Kaliumdichromat an. Beide Producte werden durch Auslaugen bez. Umlösen gereinigt und der in den Endlaugen bleibende Rest von Chromat durch reducirende Stoffe in Form von Chromhydroxyd abgeschieden. — Die letzten Antheile von Chromat, deren Isolirung aus den verschiedenen Mutterlaugen nicht mehr lohnend ist, werden vielfach in der Weise zu gute gemacht, dass man diese Flüssigkeiten mit einem alkalischen Reductionsmittel, wie Natriumsulfhydrat u. s. w., versetzt und den Niederschlag mittels Filterpressen abscheidet. Der nach dem Auswaschen hinterbleibenden, etwa 20 Proc. Chromoxyd haltenden Paste wird nach dem Anrühren mit Wasser so viel Kalkbrei zugemischt, dass das Verhältniss von Cr_2O_3 zu CaO annähernd 1 : 1,5 entspricht. Die abgepresste und in Kuchenform gebrachte Masse wird dann nach dem Trocknen so lange auf gelinde Rothglut erhitzt, bis sie gleichmässig gelb gefärbt erscheint und eine Probe nach dem Lösen in verdünnter Säure einen Gehalt von etwa 36 Proc. CrO_3 zeigt, worauf man das Röstgut aus dem Ofen zieht und mit Sodalösung auslaugt.

Die Solvaywerke (J. 1895) empfehlen die Aufschliessung mit Natriumferrit: $Na_2Fe_2O_4$. Röstet man ein Gemisch aus Chromeisenstein (Ferrochromit), Alkalicarbonat, z. B. Soda und Eisenoxyd, so tritt zunächst dieses in Reaction mit der Soda unter Bildung von Natriumferrit, worauf dieses in Folge seiner kräftigen Alkalinität auf das Ferrochromit spaltend einwirkt und dabei selbst zerfällt, so dass sich Natriumchromit bildet unter Freiwerden des Oxydgehaltes des Natriumferrits, sowie des Eisenoxydulgehaltes des Ferrochromits. Das Natriumchromit sowie das Eisenoxydul oxydiren sich mit dem Sauerstoff der Luft bez. zu Natrium-

chromat und Eisenoxyd. Das Auslaugen der Röstmasse hinterlässt nunmehr einen Rückstand, der vorwiegend aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd mit dem unzersetzten Erzrest besteht und in den Betrieb zurückgeführt werden kann [1]).

Das in den Theerfarbenfabriken in grossen Mengen abfallende Chromoxyd wird zur Ueberführung in Chromat mit Kalk im Drehofen (sog. Revolver) erhitzt, oder aber in Oefen, deren Sohle auf schwacher Rothglut erhalten wird. Der seitlich durch einige Oeffnungen eintretende atmosphärische Sauerstoff wird leicht aufgenommen.

Zur elektrolytischen Regenerirung von Chromsäure aus Chromoxyd kann man nach Angabe der Farbwerke Höchst (J. 1899) etwa 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 mit Wasser zu 1 *l* auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man sowohl die Anoden- wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen ausgebleiten Gefässes. Als Elektroden dienen Bleiplatten. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Concentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydirte Lauge kann ohne Weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Ueberschuss der ersten zur zweiten. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Amp. auf 1 qm kaum 3,5 Volt bei etwa 50°.

Nach Regelsberger (J. 1899) wird bei der Oxydation in alkalischer Lösung die beste Stromausnutzung erreicht, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung stets so viel Chromoxyd erhalten wird, als dem angewandten Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich für eine gute Vertheilung des Chromoxyds Sorge zu tragen ist. Die entstehende Chromsäure ist als Bichromat gebunden und lässt sich als solches ziemlich weit in der Lösung anreichern ohne bedenkliche, wenn auch merkliche Herabminderung der Stromausbeute. Bei Anwendung von KCl als Hilfselektrolyten krystallisirt nach genügender Ansammlung Kaliumbichromat aus der heissen Lösung in reinster Form aus, während Natriumbichromatlösungen zuvor durch Auskochen vom grössten Theil ihres Chlornatriumgehaltes befreit werden müssen. — Ein Diaphragma ist hierbei nicht erforderlich. Vortheilhafter erscheint aber die Oxydation in saurer Lösung, sobald ein geeignetes Diaphragma gefunden ist.

Anwendung. Die Alkalichromate dienen zur Darstellung von Bleichromat und ähnlichen Mineralfarben, in der Färberei, im Zeugdruck, zum Bleichen von Palmöl und ähnlichen Fetten. Grosse Mengen von Kaliumchromat werden zur Fabrikation von Anilinviolett, Anilingrün und von Alizarin aus Anthracen verwendet. Eine Mischung von Kaliumdichromat und Leim (Chromleim) dem Lichte ausgesetzt, wird derart verändert, dass die vom Lichte getroffenen Stellen im Wasser unlöslich geworden sind; von dieser Eigenschaft macht man in der Photographie Gebrauch.

Bleichromat. Für die Darstellung von Bleichromaten werden verwendet: Bleiacetat (Bleizucker), Bleinitrat, Chlorblei; von unlöslichen Bleiverbindungen: Bleioxyd (Bleiglätte), Bleiweiss, Bleisulfat. Die besten Chromgelbe werden aus Bleiacetat erhalten; kein anderes Bleisalz ermöglicht die Herstellung einer so grossen Abwechselung von Tönen und so verschiedenartiger physikalischer Beschaffenheit, wozu als weiterer Vorzug noch die grosse Einfachheit der Fabrikation kommt. Leider verbietet der Preis des Bleizuckers die ausschliessliche Anwendung desselben, da die daraus hergestellten Farben sich verhältnissmässig sehr hoch stellen.

---

1) Unfallverhütungsvorschriften J. 1897, 552.

Kosten 100 k Bleiglätte 35 Mark, so stellen sich nach Weber (J. 1891) bei einem Preise von technischer 30proc. Essigsäure 25 Mark für 100 k, 60proc. Salpetersäure 26 Mark für 100 k. 100 k PbO in der zur Chromgelbfabrikation geeigneten Form:

	100 k PbO
Essigsaures Blei (Bleizucker), Handelsproduct 56 Mark für 100 k	96 Mark
Essigsaures Blei, dargestellt in Lösung für Selbstverbrauch . .	80 „
Bleinitrat, Handelsproduct, 50 Mark für 100 k	75 „
Bleinitrat, dargestellt in Lösung für Selbstverbrauch	64 „
Basisches Acetatverfahren	51 „
„ Chlorbleiverfahren	40 „
Bleiweissverfahren	55 „

Als Rührer bei Herstellung von Chromgelb empfiehlt Weber Flügelrührer mit „Brecher". Es sind dies (Fig. 535 und 536) hölzerne Bohlen, welche senkrecht zu den Rührflügeln in der Wand des Bottichs befestigt und je auf einer Seite an mindestens zwei Stellen gegen den Druck der gerührten Masse kräftig versteift sind. Diese Brecher gehen vom Rande des Bottichs bis beinahe auf den Flügelrührer, von dem sie 4 bis 6 cm abstehen, so dass die Rührflügel ohne Gefahr darunter durchgehen können. Das Flügelrührwerk wird dadurch zum wirksamsten Rührapparat für alle schweren oder leichten Niederschläge.

Fig. 535.

Fig. 536.

Normales Bleichromat, $PbCrO_4$, welches nach der Gleichung

$$2\,Pbxx + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,Kx + 2\,Hx$$

entsteht, ist wenig beständig. Wird das Chromgelb von der Formel $PbCrO_4$ im Sinne der Gleichung

$$2\,Pbxx + K_2Cr_2O_7 + \frac{Na_2CO_3}{n} = 2\,PbCrO_4 + 2\,Kx + \frac{2\,Nax}{n} + \frac{CO_2}{n}$$

dargestellt, d. h. wird die Bildung freier Säure ganz oder zum grössten Theil unterdrückt, so zeigt das Gelb viel weniger Neigung zum Umschlagen. Der Gleichung würde folgende Vorschrift entsprechen:

105 Bleiacetat (5 Proc. Ueberschuss),
38 Kaliumbichromat,
12 calcinirte Soda.

Das Verfahren zur Darstellung von helleren Chromgelben besteht in der gleichzeitigen Fällung von Bleisalzen mit Lösungen, welche Chromate und Sulfate bez. Schwefelsäure gemischt enthalten. Je mehr Schwefelsäure eine solche Lösung im Verhältnisse zu Chromat enthält, desto heller ist der Ton des erhaltenen Gelbes. Diese Gelbe enthalten also neben Bleichromat stets mehr oder weniger Bleisulfat und lassen sich durch gleichzeitige Fällung dieser beiden Salze Chromgelbe erzeugen, deren Darstellung aus Bleisalzen und Chromaten allein unmöglich wäre.

Nach Göbel (J. 1899) wird vielfach angenommen, diese Chromgelbs seien eine chemische Verbindung von 1 Mol. $PbCrO_4$ und 1 Mol. $PbSO_4$. Dass diese Annahme irrig ist, ergibt sich daraus, dass eine weit geringere Menge $PbSO_4$, als diese Theorie verlangte, genügt, um die Contraction des Bleichromates zu verhindern. Dieses Gemenge aus neutralem Bleichromat und Bleisulfat kann man statt aus neutralem Bleiacetat auch aus mehr oder minder basischem Bleiacetat (Bleiessig) darstellen, indem man die Lösung des Bichromates mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt, als zur Bindung des in Oxydform vorhandenen Bleies nothwendig wäre. Da das Blei sich im basischen Acetat billiger stellt als im neutralen, so wird diese Darstellung in der Praxis bevorzugt. Das Mitfällen von schwefelsaurem Blei bei den hellen Chromgelbs wird dermaassen als selbstverständlich angesehen, dass man solche Gelbs, sofern kein Zusatz von Schwerspath, Gyps o. dgl. vorhanden ist, als chemisch rein bezeichnet. — Derartige Zusätze werden natürlich in grossen Mengen gemacht bei diesen, sowie den folgenden Chromfarben, mit Ausnahme des Chromroths, das stets wirklich chemisch rein in den Handel kommt. Man verfährt dabei so, dass man das Substrat, Schwerspath o. dgl. in der Lösung des Bleisalzes mit einem Rührwerk gut aufrührt und dann die Chromatlösung zusetzt, wodurch der fremde Zusatz durch das gebildete Bleichromat vollständig eingehüllt wird, was für Deckkraft und Feuer weit vortheilhafter ist als Einrühren nach erfolgter Fällung. Die Gelbs mit nur schwach orangem Stich lassen sich durch

Fällen der Bleizuckerlösung mit Bichromat darstellen, wobei ein kleiner Ueberschuss von Bleizucker nothwendig ist, oder man kann auch an Stelle des Bleizuckers eine dem Bleigehalt entsprechende Menge eines basischen Bleiacetats verwenden. Je grösser die Verdünnung, je niederer die Temperatur, je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen, desto reiner und feuriger die Nüancen.

Ein der Formel $PbCrO_4 + PbSO_4$ entsprechendes Chromgelb kann nach Weber auf verschiedene Weise hergestellt werden und zeigt den verschiedenen Darstellungsweisen entsprechende Unterschiede für welche eine Erklärung bis jetzt fehlt. Diese Chromgelbe besitzen alle obige Zusammensetzung, zeigen aber grosse Verschiedenheit unter einander, nicht nur in der Nüance, sondern auch in der Deckkraft:

I.		II.		III.	
400	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3aq	400	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3aq	400	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3aq
73,75	$K_2Cr_2O_7$	73,75	$K_2Cr_2O_7$	73,75	$K_2Cr_2O_7$
49	H_2SO_4	166,5	$Al_2(SO_4)_3$, 18aq	71	Na_2SO_4

IV.		V.	
400	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3aq	400	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3aq
73,75	$K_2Cr_2O_7$	73,75	$K_2Cr_2O_7$
26,5	Na_2CO_3	26,5	Na_2CO_3
166,5	$Al_2(SO_4)_3$, 18aq	71	Na_2SO_4

Vergleicht man die nach obigen Vorschriften, bei gleicher Concentration der Lösungen und gleicher Temperatur gefällten Chromgelbe, so fällt sofort ein erheblicher Unterschied des Tones in die Augen; es zeigt I. die hellste, V. die dunkelste Färbung, während II. bis IV. zwischen diesen beiden liegen. Ebenso auffallend sind die physikalischen Verschiedenheiten: der Bruch und die Dichte. I. bildet harte und spröde Stücke, die einen glatten Bruch zeigen, Eigenschaften, welche von II. nach IV. fortschreitend abnehmen und schliesslich (in V.) ein Gelb von flockiger, fast schwammiger Beschaffenheit und filzigem Bruche aufweisen. Bei gleicher Färbung eignen sich die nach I. zu liegenden Gelbe mehr für Druck (Kattun-, Lithographie-, Buchdruck, Tapeten und Buntpapier), während die nach V. zu liegenden Gelbe sich besser für die Verwendung in Oel (Anstrichfarben) eignen. — Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist in der wechselnden, von I. zu V. abnehmenden Acidität der Fällungsgemische zu suchen.

Chromorange. Chromgelb gibt an ätzende und kohlensaure Alkalien Chromsäure ab und geht in Orange über. Unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Bildungsformel für normales Chromgelb

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2NaC_2H_3O_2$$

liegt es nahe, die directe Darstellung der Chromorange nach der allgemeinen Gleichung

$$[Pb(C_2H_3O_2)_2 + nPbO] + Na_2CrO_4 = PbCrO_4, nPbO + 2NaC_2H_3O_2$$

also mit Lösungen von basisch essigsaurem Blei zu bewerkstelligen. Der Werth von n in obiger Gleichung kann dabei jede Grösse von 2 abwärts annehmen. Ist $n = 1$, so hat das erhaltene Orange die Zusammensetzung $Pb_2(OH)_2CrO_4$, entspricht also in der Zusammensetzung dem basischsten Chromgelb, das als Farbstoff dargestellt wird, dem Chromroth. Indessen kann auch $n = 2$ in jener Gleichung gesetzt werden, die aber dann zur Vermeidung überschüssigen Bleioxydes, das die Nüance trübe machen würde, folgende Form annehmen muss:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2, 2PbO + 1^1/_2Na_2CrO_4 = 1^1/_2PbCrO_4, {}^1/_2Pb(OH)_2 + 2NaC_2H_3O_2 + NaOH,$$
$$Pb(C_2H_3O_2)_2, 2Pb(OH)_2 + 1^1/_2Na_2CrO_4 = 1^1/_2[PbCrO_4, Pb(OH)_2] + 2NaC_2H_3O_2 + NaOH.$$

Hier wird also noch Aetznatron frei, welches aber vortheilhaft wirkt, denn obgleich eine chemische Wirkung desselben, etwa Entziehung von Chromsäure, nicht stattfindet, übt dasselbe doch eine entschieden günstige Wirkung aus, indem das nach dieser Gleichung erzeugte Chromorange bei weitem dunkler und feuriger ausfällt, als wenn dessen Entstehung vermieden wird. Bemerkenswerth ist aber, dass die Darstellung von Chromorange nach dieser oder der vorhergehenden Gleichung erhöhte Temperatur, ungefähr 80°, erfordert, da sonst nur ein eigenthümliches fuchsiges und trübes Gelbroth entsteht. Es scheint nach Weber, als ob sich bei diesem Processe die Chromorangebildung so vollzöge, dass zuerst nur das Gelb $PbCrO_4$ gebildet wird, neben freiem Bleioxydhydrat, welches dann in der Hitze genau wie die Aetzalkalien wirkt und dem gebildeten Chromgelb unter Bildung des rothen Chromorange die Hälfte der Chromsäure entzieht. In der That bemerkt man, wenn die Fällung in der Kälte vollzogen wird, die Aus-

scheidung von normalem Chromgelb mit seiner charakteristischen Farbe, aber sehr getrübt, augenscheinlich durch freies Bleioxyd. Bei längerem Stehen, sehr rasch durch Erhitzen auf 80° verwandelt sich das Gemenge in das rothe Chromorange.

Nach Göbel (J. 1899) hat man es bei Herstellung von Chromorange in der Hand, die Färbung mehr oder weniger rothstichig zu machen, indem man ein mehr oder minder basisches Acetat verwendet, wobei man das zu verwendende Bichromat nur auf den Bleizucker berechnet, wodurch ein mehr oder weniger basisches Chromat entsteht, oder in concentrirterer Lösung und bei höherer Temperatur arbeitet. Das basische Bleiacetat bereitet man sich nach Belieben durch Kochen der Bleizuckerlösung mit Bleiglätte. Ausgesprochene Orange-Nüancen erhält man, wenn man stark basisches Acetat verwendet, sehr concentrirt bei etwa 50° arbeitet und das Bichromat vor der Verwendung mit Soda neutralisirt. — Weitaus die grössten Schwierigkeiten bereitet die Darstellung eines schönen, feurigen, blaustichigen Roths. Schon bei den Oranges steigert sich der rothe Stich mit der Basicität des Productes und der durch Temperatur und Concentration erzeugten grösseren Dichte. Im Chromroth nun haben wir ein hochgradiges basisches Bleichromat, dessen Structur krystallinisch ist, und zwar ist die Farbe um so blaustichiger und feuriger, je derber ausgebildet die Krystalle sind. Während die Darstellung des Chromroths aus Bleizucker oder Bleinitrat eine umständliche und unsichere ist, gelingt es bei einiger Uebung leicht, aus Bleicarbonat bez. -sulfat ein stets gleichmässig schönes und feuriges Roth zu erzielen. Beim Arbeiten mit Bleizucker ist es nothwendig, zuerst durch Fällung mit Chromat ein Gelb oder Orange zu erzeugen und dieses durch Kochen mit Aetzlauge oder Verschmelzen mit Salpeter in Chromroth zu verwandeln.

Zur vortheilhaften Herstellung von Chromroth wird nach Göbel Bleiweiss mit Wasser feingerieben. Diesen dicken Brei erhitzt man dann durch Einleiten von directem Dampf zum Kochen, setzt die für die Nüance des einmal aufgestellten Typus ausprobirte Mischung von Chromat und Aetznatron zu und hält 1 bis 2 Stunden in gelindem Sieden, wobei der Dampf das Rühren besorgen muss, da jedes mechanische Rühren die Bildung derber Krystalle stört und dadurch den gewünschten blauen Stich verhindert. Sobald man sich überzeugt hat, dass in einer auf Papier gebrachten kleinen Probe keine weissen Punkte von unverändertem Bleiweiss mehr nachweisbar sind, unterbricht man das Kochen und wäscht den Niederschlag durch Decantiren so lange aus, bis die abfallenden Laugen kein Chromat mehr enthalten, da das Chromroth sonst beim Trocknen einen unangenehmen braunen Stich bekommt. Um das Feuer zu erhöhen, kann man dann noch einmal auswaschen unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure. — Ebenso schön und noch billiger als aus käuflichem Bleiweiss erzeugt man das Chromroth aus dem als Abfallproduct erhältlichen Bleisulfat, das in Teigform verkauft wird. Man stellt sich daraus ein sehr leicht reagirendes basisches Carbonat her, indem man es durch mehrtägige Behandlung mit Soda und etwas Natronlauge unter Benutzung eines mechanischen Rührwerkes umsetzt, bis kein Bleisulfat mehr vorhanden ist, und durch Decantiren gut auswäscht, dann verfährt man genau, wie bei Bleiweiss angegeben.

Chromgrün aus Chromgelb. Hierfür kann das Blau dem Chromgelb entweder nach der Fällung zugemischt oder vor der Fällung der Lösung des Bleisalzes zugesetzt werden. Letztere Methode gibt bessere Resultate und die so erzeugten Grüne besitzen einen hohen Grad von Echtheit, erfordern aber viel Berlinerblau. Die Lösung von Berlinerblau ist unstreitig die beste Form, in welcher dasselbe in der Chromgrünfabrikation zur Anwendung gelangen kann. Vogel rührt das zu verwendende Berlinerblau mit Wasser zu einem dünnen Brei an und kocht dann mit ungefähr 10 Proc. (vom Trockengewicht des Blaues) Oxalsäure, bis vollständige Lösung erzielt ist. Zu dieser

Lösung wird nach zuvorigem weiteren Verdünnen die Lösung des Bichromates gegossen und die vorbereitete Bleizuckerlösung mit dem Gemisch gefällt (J. 1891, 490).

Zinkchromat, Zinkgelb. Während man im Stande ist, Chromgelbe zu erzeugen, deren Ton vom zartesten Citrongelb bis Granatroth alle Schattirungen durchlaufen, ist die Farbenscale der Zinkgelbe sehr beschränkt, so dass dieselben über einen einzigen Ton, ein zartes, aber sehr feuriges Gelb nicht hinauskommen. In der Deckkraft stehen die Zinkgelbe den Chromgelben sehr nach, haben aber den Vortheil grösserer Lichtbeständigkeit und nicht so hoher Giftigkeit vor den letzteren voraus. Mehr als 80 Proc. des in deutschen Fabriken producirten Zinkgelb werden mit Pariserblau (Stahlblau) auf Zinkgrün verarbeitet, für die Verwendung in Oel. — Das gegenwärtig verwendete Verfahren für die Darstellung von Zinkgelb liefert Producte, deren färbender Antheil aus $(ZnCrO_4)_3 . K_2CrO_7$ besteht, neben wechselnden Mengen von unverändertem Zinkoxyd. Diese Gelbe sind also Doppelsalze von Zinkorthochromat und Kaliumbichromat. Natriumbichromat ist nicht im Stande solche Doppelsalze zu bilden und ist daher für die Fabrikation von Zinkgelben dieser Art überhaupt nicht verwendbar (J. 1891, 485).

Chromoxydfarbstoffe: Arnaudonsgrün, Plessysgrün, Schnitzergrün, Guignetsgrün. Chromoxyd als solches findet als Farbe keine Anwendung, da ein Product von schönem Ton nur aus chromsaurem Quecksilberoxydul oder einem Gemisch von Ammoniumbichromat und Pikrinsäure erhalten werden kann; bei dem Preise dieser Stoffe ist deren technische Verwendung ausgeschlossen. Von den Chromoxydhydraten ist das Guignetsgrün, $Cr_2O(OH)_4$, das einzige, das sich als Farbe empfiehlt. Seine hervorragendsten Eigenschaften, neben seinem prächtigen Ton, bestehen in seiner völligen Unveränderlichkeit im Licht und in seiner Indifferenz gegen chemische Einflüsse aller Art. Zufolge dieser hervorragenden Eigenschaften wird das Guignetsgrün überall da verwendet, wo die Echtheit und Beständigkeit in erster Linie berücksichtigt werden, also für Banknotendruck, Chromolithographie, Tapeten- und Kattundruck.

Die Darstellung des Guignetsgrüns geschieht durch Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat und Borsäure in schwacher Rothglut:

$$K_2Cr_2O_7 + 16B(OH)_3 = Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 24H_2O + 3O;$$

beim Behandeln derselben mit Wasser zerfällt dieselbe in Chromoxydtetrahydrat (Guignetsgrün) und Borsäure:

$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20H_2O = Cr_2O(OH)_4 + 12B(OH)_3.$$

Ursprünglich wurde die Schmelzung der Mischungen von Bichromat und Borsäure in gewöhnlichen Flammöfen bewirkt, gegenwärtig sind nur noch Retorten- oder Muffelöfen im Gebrauche, in welchen sich die zur Reaction erforderliche Temperatur, welche zwischen 500 bis 700° liegt, weit besser regeln und vor allem mit Leichtigkeit unter 800° halten lässt, bei welcher Temperatur die so gefährlichen „Rostflecke" sich zu zeigen beginnen, deren Auftreten in grösserer Menge stets gleichbedeutend ist mit einem Verlust der Schmelze als Farbstoff.

Unter den zahlreichen Chromoxydverbindungen hat sich bislang, mit Ausnahme des Chromoxydtetrahydrates, keine gefunden, die im Stande gewesen wäre, sich einen Markt zu erobern. Die Möglichkeit der Herstellung solcher Chromoxydverbindungen ist aber vorhanden und zwar scheinen die Chromphosphate die Richtung für erfolgreiches Suchen auf diesem Gebiet anzugeben. Darauf deutet vor allem der Umstand hin, dass der wesentliche Bestandtheil des Arnaudonsgrün, Plessysgrün und Schnitzersgrün Chromphosphat ist. Das erste und letzte dieser Grüne ist zu theuer, als dass an dessen technische Herstellung gedacht werden könnte. Das Plessy'sche Verfahren besteht im Behandeln einer Lösung von Bichromat und doppeltphosphorsaurem Kalk mit Rohrzucker als Reductionsmittel, als welches aber ebenso gut der viel billigere Stärkezucker sich verwenden lässt. — Von erheblichem technischen Interesse scheinen indessen die Chromkieselphosphate und deren Doppelsalze mit den Phosphaten

der alkalischen Erden. Es gelingt Farbstoffe darzustellen, die von ganz ausserordentlicher Schönheit und Echtheit sind. (Vgl. J. 1891, 490.)

Dinglergrün ist ein Gemenge von phosphorsaurem Chromoxyd mit phosphorsaurem Kalk. Casaligrün wird erhalten durch Glühen von 1 Th. Kaliumdichromat und 3 Th. Gyps und Auskochen der geglühten Masse mit sehr verdünnter Salzsäure. (Vgl. J. 1885, 318.)

Chromalaun, $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, bildet sich als Nebenproduct bei der Fabrikation gewisser Theerfarben (Anilinviolett, Anilingrün, Anthracenroth). Er findet Anwendung als Beize in der Färberei, zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, sowie zur Anfertigung wasserdichter Stoffe. Häufig stellt man daraus wieder Kaliumchromat dar.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6, wird durch Zersetzen von Schwefelchrom mit Chlor dargestellt; es könnte als Farbe, besonders in der Buntpapierfabrikation, Anwendung finden, wenn es billiger herzustellen wäre (J. 1883, 435). — Chromfluorid dient als Beize in der Färberei.

Basisch-chromsaures Eisenoxyd, $Fe_2(CrO_4)_3$, ist von Kletzinsky unter dem Namen Sideringelb als Aquarell- und rasch trocknende Oelfarbe empfohlen. Man stellt es dar durch Erhitzen einer mit Kaliumdichromat versetzten Lösung von Eisenchlorid; es scheidet sich ein feurig gelbgefärbter Niederschlag aus.

Chromblau erhält man nach Garnier durch Schmelzen von 49 Th. Kaliumchromat, 65 Th. Flussspath und 157 Th. Kieselsäure in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel. (J. 1891.)

Mangan- und Eisenverbindungen.

Braunstein, Mangansuperoxyd, MnO_2, dient zur Herstellung von Chlor, des Broms, zum Entfärben und Färben des Glases, zu Töpferglasuren, zur Herstellung der Manganlegirungen, in der Färberei und Zeugdruckerei zur Erzeugung von Bisterbraun, zur Darstellung des übermangansauren Kalis u. dgl.

Uebermangansaures Kalium oder Kaliumpermanganat, $KMnO_4$. Zur Herstellung werden 500 k Kalilauge von 1,44 spec. Gewicht mit 105 k Kaliumchlorat eingedampft, während des Eindampfens mit 180 k gepulverten Braunsteins gemengt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst; man rührt bis zum Erkalten. Die pulverige Masse wird nun in kleinen eisernen Kesseln zur Rothglut erhitzt, die erkaltete Masse zerschlagen, dann in einem Kessel mit viel Wasser erhitzt, darauf der Ruhe überlassen. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abgegossene klare Lösung wird zur Krystallisation abgedampft.

Beim Schmelzen der Mischung bildet sich Kaliummanganat und Chlorkalium:

$$6MnO_2 + 2KClO_3 + 12KOH = 6K_2MnO_4 + 2KCl + 6H_2O.$$

Beim Auflösen zerfällt das mangansaure Kalium:

$$3K_2MnO_4 + 6H_2O = 4KOH + 2KMnO_4 + MnO_2 + 4H_2O.$$

Staedler will das mangansaure Kalium durch Chlor in übermangansaures überführen:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4.$$

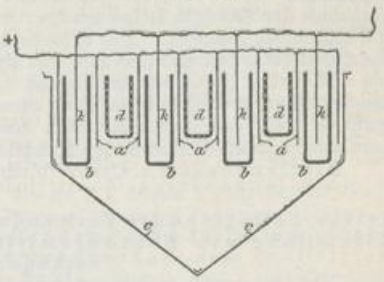
Das Chlor lässt sich hierbei durch Brom ersetzen, wobei als Nebenproduct Bromkalium auftritt.

Die Chemische Fabrik auf Actien in Berlin leitet zur Herstellung von übermangansauren Salzen durch eine wässerige Lösung eines mangansauren Salzes den elektrischen Strom; es entsteht das Permanganat neben dem Hydroxyd des betreffenden Metalles und neben freiem Wasserstoff.

Das Salzbergwerk Neu-Stassfurt (J. 1899) bringt die Elektroden in getrennte Zellen oder Abtheilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die Kathode in Wasser, die Anode in die Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann in der die Anode enthaltenden Abtheilung das übermangansaure Salz aus, während in der die negative Elektrode enthaltenden Abtheilung das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwickelung auf-

tritt. Um den Oxydationsprocess möglichst ohne Unterbrechung zu bewirken, das Alkalihydroxyd in concentrirter Lösung und die Permanganate sämmtlich in fester Form zu gewinnen, bildet der nach unten zugespitzte Kasten c (Fig. 537) den Anodenraum, in welchem die Kathodenzellen *b* auf Trägern befestigt oder aufgehängt werden. Die Kathodenzellen bestehen aus langen, schmalen Kästen mit porösen Wänden, welche als Diaphragmen wirken. An den Längsseiten der Kathodenzellen befinden sich die Anoden *a*. Beim Beginn einer Operation füllt man den Anodenraum am besten mit einer Mutterlauge, welche bei der Reinigung oder Umkrystallisation der erzeugten Permanganate gewonnen wird. Die nach bekannter Reaction zu oxydirenden Manganate werden in den mit einem Siebboden versehenen Kasten *d* eingefüllt und lösen sich in dem Maasse, wie die Bildung der Permanganate in der unter dem Siebkasten befindlichen Flüssigkeit vor sich geht. Das durch die Oxydation sich bildende Alkalihydrat hat das Bestreben, so lange durch das Diaphragma nach der Kathode zu wandern, bis ein Ausgleich des Alkalihydrats durch Diffusion von der Kathode nach der Anode stattfindet. Das dem Manganat etwa beigemengte Alkalihydrat bleibt im Anodenraum und kann zusammen mit dem sich bildenden so lange angesammelt werden, bis die Anodenflüssigkeit stark alkalisch geworden ist.

Fig. 537.



Ausser zum Desinficiren und Bleichen wendet man das Kaliumpermanganat zur Erzeugung von Manganbraun auf Baumwolle und unter dem Namen Chamäleonbeize zum Färben gewisser Holzarten an.

Manganfarbe. Nach Clermont und Guiot wird grünes Mangansulfid durch mässiges Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff licht- und luftbeständig; wird beim Tapetendruck verwendet (J. 1891).

Eisenvitriol (grüner Vitriol, Kupferwasser, schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrosulfat), $FeSO_4 . 7H_2O$, grünliche Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern und dabei mit einem gelben Pulver (basischem Ferrisulfat) überzogen werden, zu welchem zuletzt die Krystalle gänzlich zerfallen. Da die Alaunerze stets Schwefelkies enthalten, welcher durch Verwittern und Rösten in schwefelsaures Eisenoxydul übergeht, so erhält man den Eisenvitriol sehr häufig als Nebenproduct bei der Alaunfabrikation. In einigen Gegenden gewinnt man zuerst durch Abdampfen der Flüssigkeit, die man durch Auslaugen der verwitterten Kiese erhalten hat, Eisenvitriol, und setzt zu der zurückgebliebenen Lösung eine Kali- oder Ammoniakverbindung, um daraus Alaun zu gewinnen.

Bei der Verarbeitung der Cementwässer auf Kupfer und bei der nassen Kupfergewinnung erhält man häufig Eisenvitriol als Nebenproduct. Zuweilen stellt man den Eisenvitriol aus Eisenabfällen und Kammersäure oder solcher Schwefelsäure dar, welche zur Reinigung von Erdöl, zur Darstellung des Nitrobenzols u. dgl. gedient hat. Die Eisenvitriollösung wird in Krystallisirgefässe gegossen, in welche man Holzstäbe oder Strohhalme gestellt hat. Die an den Stäben sich absetzenden Krystalle bilden den sogenannten Traubenvitriol; die am Boden und an den Wandungen befindlichen Krystalle, die Tafeln, sind minder schön krystallisirt. Durch verschiedene Metallsalze verunreinigt, kommt in den Handel eine fast dunkelbraune Art von Eisenvitriol, der sogenannte Schwarzvitriol, der aber auch zuweilen auf den Hütten angefertigt wird, indem man grünen Eisenvitriol durch einen Aufguss von Erlenblättern oder Galläpfeln schwarz färbt.

Anwendung. Der Eisenvitriol dient als Desinfectionsmittel, in der Färberei zum Schwarzfärben, zur Bereitung von Tinte, zum Desoxydiren des Indigs (Bereitung der kalten Küpe oder Vitriolküpe), zum Fällen des Goldes aus seinen Lösungen; zur Darstellung von Berliner-

blau, zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, in der nassen Kupfergewinnung nach dem Verfahren von Hunt und Douglas u. dgl.

Eisenmennige, welche zum Anstreichen verwendet wird, besteht wesentlich aus Eisenoxyd. Man erhält sie durch Rösten, Mahlen u. dgl. von Pyritrückständen oder Colcothar.

Ocker, Farberden, wesentlich Eisenoxyd und Thonerdesilicate wechselnder Zusammensetzung (vgl. J. 1891, 513).

Eisenfarbe aus Blendeschlämmen. Ein Sammelteich nimmt die Grubenwasser auf und gibt sie an das Rührwerk ab, aus welchem sie, mit Kalkmilch versetzt, durch einen zur Aufnahme der thonigen Beimengungen und des überschüssigen Kalkes bestimmten Vorbehälter in 4 Klärteiche gelangen. Das ablaufende Wasser wird in dem Rührwerke nochmals entsäuert und fliesst darauf durch einen längeren Graben den Klärteichen zu, aus welchen es klar und frei von schädlichen Bestandtheilen abgeht. Das durch Kalkmilch aus den Grubenwassern gefällte Eisenoxydhydrat wird in freier Luft oder in leicht erwärmtem Raume getrocknet und in dieser Form verkauft, oder es kommt nach dem Trocknen noch in den Calcinirofen und aus diesem dann als gebrannte Waare in den Handel (J. 1890).

Blutlaugensalz s. Cyanverbindungen.

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind, Chromoxyd, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen zu Metallfarben, Zinnober, Zinnoxyd, Schwefelzinn als Musivgold, sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äusseren Anstrich von Gefässen aus wasserdichten Stoffen findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse, Bleioxyd in Firniss, Bleiweiss als Bestandtheil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht ein Gewichtstheil in 100 Gewichtstheilen der Masse übersteigt, chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel- oder Lackfarbe, oder mit Lack- oder Firnissüberzug, die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden, alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im § 4 Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen, zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qdc des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen- und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maassgabe, dass die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als constituirende Bestandtheile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden lässt, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung. (Folgen die Strafen; J. 1887, 603.)

Bekanntmachung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn. Vom 10. April 1880.

Anlage. Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn (§ 1 Abs. 3, § 7 Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887) s. J. 1888, 532.

Thorerde, Baryt.

Die Glühstrümpfe der Auerbrenner bestanden früher wesentlich aus Zirkonerde, jetzt aber aus Thorerde (S. 143). Zur Herstellung von Thornitrat [1]) zum Tränken der Glühstrümpfe wird Monacit, welcher besonders in Brasilien und Nord-Carolina gefunden wird, verarbeitet [2]). Das Mineral enthält wesentlich:

Cererde	28,3 Proc.
Didymerde	15,8
Lanthanerde	13,3
Thorerde	5,6
Phosphorsäure	26,0
Titansäure	3,2

Feingemahlener Monacitsand wird in heisse concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die Masse in viel Wasser gegossen, aus dem Filtrate werden die seltenen Erden als Oxalate gefällt. Dieselben werden alsdann zur dunkeln Rothglut erhitzt. Das erhaltene dunkelbraune Product wird mit conc. Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird so lange vorsichtig erhitzt, bis die Masse ein weisses Aussehen erhält und ein Geruch nach Salzsäure kaum mehr wahrzunehmen ist. Wird nun mit kaltem Wasser aufgenommen, so geht der weitaus grösste Theil der Cererden sehr leicht in Lösung, während der die Thorerde enthaltende Theil ungelöst zurückbleibt. Es wird nun abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis im Filtrat mit oxalsaurem Ammonium keine Trübung mehr entsteht. Der auf dem Filter befindliche Rückstand, der gegen 50 Proc. Thorerde enthält, wird mit conc. Salzsäure erhitzt

1) Anfangs 1895 kostete 1 k Thornitrat etwa 2000 Mark, 1897 nur noch 60 Mark.
2) J. 1894, 541; 1895, 512; 1896, 447; 1897, 520; 1898, 425.

und mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung können alsdann die Oxalate gefällt und entweder durch Lösen in Ammoniumoxalat oder durch Krystallisation aus conc. Salzsäure von den noch anwesenden Mengen der Cererden befreit werden. — Nach anderen Angaben wird Monacit zunächst mit Aetzalkalien behandelt. Oder das Thoriumsulfat wird in salpetersaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Baryumsuperoxyd. Zur Herstellung desselben wird Baryt auf dunkle Rothglut erhitzt und kohlensäurefreie Luft übergeleitet. (Vgl. S. 680.)

Baryt erhält man durch Glühen von salpetersaurem Baryum (J. 1894, 525) oder von Baryumcarbonat (J. 1892, 409). Nach Bonnet (J. 1899) wird feingepulvertes Baryumcarbonat innig mit etwa 8 Proc. feinem Kohlenstaub gemischt; diese Mischung wird sodann in einen grossen Schmelztiegel, dessen Innenwände und Boden mit Papier ausgekleidet sind, eingefüllt, dann mit einem Blatt Carton zugedeckt, worauf der Deckel des Schmelztiegels aufgesetzt und mit Lehm verkittet wird. Man erhitzt nun den Schmelztiegel 10 Stunden lang auf eine Temperatur von 1100 bis 1200°.

Kohlensaures Baryum wird nach Herzfeld (J. 1898) in einem mit Graphit ausgekleideten Porzellantiegel bei einstündigem Erhitzen auf 1450° vollständig gebrannt. Strontiumcarbonat erfordert nur 1250°.

Auf die Vorschläge, Baryumhydrat und Strontiumhydrat elektrolytisch zu gewinnen, sei verwiesen (J. 1893, 451; 1894, 524; 1898, 404).

Chlorbaryum. 240 bis 250 k fein gemahlener Schwerspath mit 93 bis 95 Proc. $BaSO_4$, 160 bis 170 k Chlorcalcium mit 70 bis 75 Proc. $CaCl_2$ und 85 bis 90 k Staubkohle werden einzeln gewogen und innig gemischt. Der Ofen hat zwei seitliche Einwurf- bez. Ausziehthüren, durch deren hintere die frische Mischung eingetragen wird, während dieselbe, nachdem sie 2 Stunden in dem hinteren Theile des Ofens gelegen hat, in die vordere Abtheilung des Schmelzofens geschafft wird, wo man sie mittels geeigneter Schaufeln oft umrührt, um die Reaction thunlichst zu beschleunigen:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO \text{ und } BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS.$$

Man rechnet, dass eine Post in 2 Stunden fertig sein soll. Dies macht 5 Posten in der Schicht, während die übrigen 2 Stunden durch Einfüllen der Posten, Ziehen der fertigen Schmelzen u. dgl. in Anspruch genommen werden. — Statt geschmolzenen Chlorcalciums verwendet man auch zuweilen die Mutterlaugen der Fabrikation von Kaliumchlorat. Diese Laugen, welche in der Regel 40° B. zeigen und deren Gehalt an Chlorcalcium bekannt ist, werden in einem eisernen Messkasten abgemessen und sodann vor dem Schmelzofen in einer eisernen Pfanne mit Schwerspath und Kohle zu einem dicken Brei angerührt, den man in die hintere Abtheilung des Ofens einträgt. Durch das in diesem Brei noch vorhandene Wasser wird viel Wärme absorbirt, so dass meist statt 5 nur 4 Schmelzen in der Schicht hergestellt werden können. Auch kann man in diesem Falle stets nur eine Post in dem Ofen haben, da sich die Masse schon beim Eintragen auf die ganze Herdsohle vertheilt. — Ist eine Schmelze beendigt, so zieht man sie mittels Zieheisen in eiserne Kasten und führt sie nach dem Erkalten zur Laugerei. (J. 1893, 451.)

Carbide.

Carbide werden durch Erhitzen von Kohle mit den betreffenden Oxyden im elektrischen Schmelzofen hergestellt. Technisch bedeutend sind Siliciumcarbid und Calciumcarbid.

Carborundum. Das so bezeichnete Siliciumcarbid, SiC, wurde zuerst von Acheson (J. 1893) durch Erhitzen von 100 Th. Kohle, 100 Th. Sand und 25 Th. Salz hergestellt. Er empfahl dasselbe besonders als Schleifmittel, da es härter als Korund ist (J. 1894). Nach weiteren Angaben desselben (J. 1896) hat der auf einem gemauerten Fundament *A* (Fig. 538 u. 539) angeordnete Ofentrog die Seitenwandungen A^1 und die Endwände A^2. Die Seitenwandungen A^1 werden mit undichten Fugen zwischen den Ziegeln u. s. w. aufgeführt, so dass sie ein freies Entweichen der während des Betriebes sich entwickelnden Gase gestatten. An den Endwänden A^2 werden die Kohlenelektroden *B* eingelagert. Es führen eine Anzahl Kohlenstäbe bei *a* durch mit Asbest ausgefütterte Oeffnungen, und ihre Aussenenden sind in bekannter Art mittels einer Polklemmplatte B^1 vereinigt, an welche der Leiter von der Stromquelle *S* heranführt.

Wenn der Ofen zum Betriebe vorbereitet wird, ordnet man im Innern des Gemisches einen Kanal, den Raum zur Ausfüllung mit dem Kern *C* an. Dieser Kern soll aus einem feuerbeständigen Material bestehen, welches dem Stromdurchgange einen Widerstand entgegensetzt, dabei aber immerhin einen geringeren Widerstand als das zu

Fig. 538.

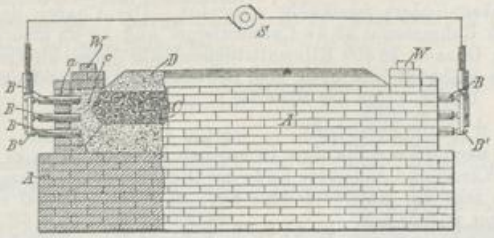
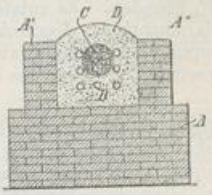


Fig. 539.



behandelnde Gemisch hat. Vorzugsweise ist körnige Kohle geeignet; eine Körnergrösse von 4 bis 5 mm ist zweckmässig, wenn der Kern nahezu 2,5 m lang angenommen ist und der Höchstbetrag an elektrischer Energie sich auf etwa 100 000 Watts beläuft, für welchen ein Korndurchmesser von 25 cm angewendet wird. Man lässt die Grösse der Bestandtheile oder Körper an den Kernenden abnehmen, wodurch ein innigerer Elektrodencontact und in Folge dessen ein leichterer Stromdurchgang erzielt wird. Mit *c* ist ein Stück des Kernes bezeichnet, welches in dieser Weise aus Körnern geringerer Grösse zusammengesetzt sein soll. Wichtig ist eine Maassnahme, durch welche verhindert wird, dass das zu behandelnde Material mit den Elektroden in Berührung kommt, weil in diesem Falle leicht eine Krustenbildung an den Elektroden auftritt, die den freien Durchgang des Stromes beeinträchtigt. Aus diesem Grunde lässt man die Elektroden in den Körper des Kernes bei *c* vorspringen. Zum Zwecke, die innige Berührung der Kernbestandtheile und der Elektroden zu untertützen, bringt man unter Umständen ein Gewicht *W* an. In der Umgebung des so hergestellten Kernes wird die mit *D* bezeichnete Materialmasse, die der starken Erhitzung unterzogen werden soll, angeordnet. Man wendet eine in den Verhältnissen zu wechselnde Mischung folgender Zusammensetzung an: 20 Th. Kohle (Koks o. dgl.) in kleinen Stücken, 29 Th. Sand, 5 Th. gewöhnlichen Salzes und 2 Th. Sägemehl oder Kork. Diese durch innige Mengung gewonnene Mischung wird um den Kern aufgeschichtet, so dass sie denselben ziemlich auf der ganzen Länge umgibt.

In der Fabrik an den Niagarafällen verwendet man 34,2 Proc. Koks, 54,2 Proc. Sand, 9,9 Proc. Sägemehl und 1,7 Proc. Kochsalz. Das Salz erleichtert die Einwirkung des Koks auf die Kieselsäure, ohne selbst an der Reaction theilzunehmen. Es gelangt während der elektrischen Erhitzung in die kälteren Schichten durch Destillation und erleichtert die Trennung der einzelnen Zonen in dem Material nach beendeter Arbeit. Die Gase, welche sich aus dem Sägemehl entwickeln, lockern das Material auf und bewirken, dass das bei der Reaction zwischen Koks und Sand entstehende Kohlenoxyd leicht entweicht. Die Oefen bestehen aus Scharmotte, sind 5 m lang, 1,6 m weit und 1,6 m hoch. Es bleiben nur die dicken Seitenwände der Oefen bestehen, während die Vorder- und Hinterwände für jede Schmelze neu aufgebaut und nach derselben wieder abgetragen werden. Die Elektroden bestehen aus 60 Kohlenstäben von 0,7 m Länge und 8 cm Durchmesser, welche an den Enden mit Kupferstäben verbunden sind, durch die der Strom zugeführt wird. Zwischen die einzelnen Kohlenstäbe wird Graphit gepackt, wodurch die Oxydation der Kohlen verhindert wird. Zwischen die Enden der Elektroden wird Koks gefüllt, so dass ein Cylinder aus Koks die Elektroden verbindet und bewirkt, dass der Strom in einzelnen Lichtbogen übergeht.

Der Strom, welcher mit 2200 Volt Spannung geliefert wird, wird durch einen Transformator auf 85 bis 220 Volt, im Mittel 165 Volt gebracht. Zur Aenderung des Widerstandes und zum Schliessen und Oeffnen des Stromkreises dient ein Wasserrheostat, welcher aus einem

eisernen Gefäss mit Salzlösung besteht. Durch Heben und Senken einer darin befindlichen Eisenplatte wird der Strom geöffnet oder geschlossen. Es wird mit Wechselströmen gearbeitet. Die Beschickung beträgt 150 hk, wovon 3 Proc. auf den in der Mitte befindlichen Kokscylinder entfallen. Zu Anfang ist ein Strom von 190 Volt erforderlich; durch die Erwärmung der Kohle wird der Widerstand verkleinert und die Spannung auf 125 Volt herabgesetzt. Die Stromstärke ist zu Anfang 1700 Ampère, während des Processes selbst 6000 Ampère. Der Widerstand nimmt beständig ab, weil sich eine Schicht von Graphit bildet, die den Durchmesser und die Leitfähigkeit des in der Mitte befindlichen Kokscylinders beständig vermehrt. Die Charge dauert $35^3/_4$ Stunden. Es entstehen aus 150 hk Rohmaterial 33 hk Carborundum und 24 hk amorphes Siliciumcarbid. Verbraucht werden im Ganzen 26400 Kilowattstunden, für jedes hk Carborundum also 800 Kilowattstunden. Eine halbe Stunde nach dem Beginn der Arbeit treten die Zersetzungsproducte des Sägemehls auf. Das in Folge der Reaction:

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si$$

auftretende Kohlenoxyd bildet sich erst nach 3 bis 4 Stunden in solchen Mengen, dass es entzündet werden kann. Es sind dann die Wände und das obere Ende des Ofens ganz von Flammen umspült, 5 bis 6 Stunden nach Beginn tritt die Natriumflamme auf, und das Material sinkt allmählich ein. Man füllt den Ofen immer wieder auf.

Beim Abtragen wird zuerst eine Schicht entfernt, die 11 Proc. Salz, 56 Proc. Kieselsäure und 33 Proc. Kohle enthält. Darunter liegt eine gut abgegrenzte Schicht von amorphem Siliciumcarbid, die über 40 Proc. der Gesammtmasse ausmacht. Sie hat ebenfalls die Formel SiC, ist aber weich und werthlos. Es ist noch nicht gelungen, sie in die krystallinische Varietät umzuwandeln. Die letztere, das eigentliche Carborundum, umgibt den Kokskern in einer Schicht von 25 cm Dicke. Sie wird von einer Kruste gut ausgebildeter Krystalle an ihren äusseren und inneren Grenzflächen umgeben. Unter dem Carborundum befindet sich schön krystallisirter Graphit, der wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass das Carborundum aus dem Kokskern überschüssigen Kohlenstoff aufnimmt und beim Abkühlen wieder ausscheidet. Auch der Kokskern ist aus gleicher Ursache zum Theil ebenfalls in Graphit verwandelt. Zuweilen finden sich auf den Carborundumkrystallen dünne, fedrige Massen, die auch aus hexagonalem Carborundum bestehen und wahrscheinlich durch Condensation des gasförmigen Carborundums sich gebildet haben. Die Hauptmasse des Carborundums besteht aus Krystallaggregaten, die zerkleinert und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) von der Hauptmenge des Eisens und der Thonerde befreit werden. Die Sortirung des Materials erfolgt nach der Korngrösse. Das mit Säuren gewaschene Rohmaterial enthält 69,10 Proc. Si, 30,2 Proc. C, 0,49 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und 0,15 Proc. CaO, während der Formel SiC 70 Proc. Si und 30 Proc. C entsprechen. Die Krystalle sind hexagonal und haben das spec. Gew. 3,12. Sie sind unschmelzbar und erleiden auch beim starken Glühen im Sauerstoffstrom nur einen geringen Verlust. Schwefel ist bei 1000° ohne Einwirkung, Chlor wirkt bei 600° schwach, bei 1200° schnell unter vollständiger Zersetzung ein. Aufgeschlossen wird das Material durch Schmelzen mit Aetzkali oder Soda und Salpeter. Der Kohlenstoff wird durch Erhitzen mit Bleichromat bestimmt.

Die Härte des Carborundums liegt näher an 10 als an 9 und auch Diamant kann durch Carborundum polirt werden. Man kann durch Mischung mit Thon, Feldspath und Wasser, Formirung und Glühen aus Carborundum Schleifsteine beliebiger Form und Grösse herstellen. Man verwendet das Carborundum als Pulver, als geformte Schleifsteine oder, auf Papier aufgetragen, in Stahl- und Eisenindustrien, zum Schleifen von Glas und Porzellan, sowie als ausgezeichneten Ersatz für Ferrosilicium bei der Stahlbereitung (J. 1898).

Calciumcarbid. Wöhler stellte im J. 1862 zuerst Calciumcarbid und daraus Acetylen her. Die älteste Patentanmeldung auf die Herstellung von Calciumcarbid durch Elektricität (1891) stammt von Böhm (Z. angew. 1899, 1059). In Deutschland wurde die Aufmerksamkeit auf die technische Herstellung und Verwendung von Calciumcarbid durch Bullier's Patent gelenkt (J. 1894, 384). Er schlug vor in einem Moissan'schen Ofen 56 Th. gebr. Kalk mit 36 Th. Kohlenstoff zu schmelzen, das erhaltene CaC_2 zur Herstellung von Cyanverbindungen und Acetylen zu verwenden.

Die Herstellung von Calciumcarbid wurde nun von mehreren Fabriken aufgenommen. Anfangs wurden Kalk und Kohle in einem beliebigen elektrischen Schmelzofen zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Masse aus dem Ofen genommen und von den unzersetzten Stoffen getrennt. (Vgl. J. 1897, 353.) Um grössere Blöcke zu erzeugen, wurde dann die obere Elektrode während des Schmelzens gehoben (J. 1896, 266 u. 270) oder der Boden gesenkt. In St. Marcello (Italien) haben die

Oefen (Fig. 540) drei gegen einander geneigte Kohlen, die von aussen mittels Handräder auf und nieder geschraubt werden können. Die Beschickung wird von oben durch einen Trichter zugeführt und fällt auf eine mit mehreren Graphitlagen überdeckte Gusseisenplatte, die mittels einer Schraubenspindel über die ganze Höhe des Ofens verschoben werden kann. Das Innere des Ofens ist mit feuerfestem Stoff ausgekleidet. (J. 1899.) — Zur leichteren Ausräumung wurde der unteren Elektrode die Form eines Wagens gegeben (J. 1896, 267). Der Boden des Ofens ruht auf einem Wagengestell *A* (Fig. 541), welches auf Schienen läuft, um unter den gemauerten, mit Thüren versehenen Ofenobertheil *B* nach Bedarf eingefahren bez. auswärts zurückgezogen werden zu können. Dieser Boden besteht aus einer starken Eisenplatte *a*, auf welche eine ungefähr 20 cm hohe Schicht *k* von Elektrodenkohle oder Koks (mit Steinkohlentheer) aufgebracht wird, so dass sie die Herdsohle bildet. Indem die Eisenplatte *a* mit den stromzuführenden Kabeln *p* des einen Dynamopols verbunden ist, stellt sie in Gemeinschaft mit der Koksdecke *k* zugleich die eine Elektrode der Ofens dar. Auf diese Elektrodensohle wird das aus einer gleichförmigen Mischung von Kohle und Kalk bestehende Beschickungsmaterial nicht früher, als bis der Ofen geschlossen, zusammengestellt und in Betrieb gesetzt ist, mittels mechanischer Zuführvorrichtung allmählich aufgeschüttet. Entsprechend der Vermehrung der Schichthöhe bez. zur Regelung müssen die oberen zu einem Bündel vereinigten, mit den Speisekabeln *q* an geeigneten metallenen Fassungen verbundenen Elektrodenkohlen *b* gehoben werden, zu welchem Zwecke dieselben in aufziehbarer Aufhängung mit Spindelantrieb angeordnet sein können. Eine Beschickungsöffnung ist bei *c* an der jenseitigen Ofenwand ersichtlich gemacht; der Abzug für die Gase ist mit *d* bezeichnet. Durch mechanische, unter Zuhilfenahme von Stocher- oder Aufrührwerkzeugen bewerkstelligte Beschickung kann den Unterenden der Kohlenelektroden *b* das umzuwandelnde Behandlungsgut in gleichförmiger Ausschüttung dargeboten werden. Die Rohmischung besteht aus 56 Th. Kalk und 36 Th. dichter Kohle. Nach Einschiebung des die Ofensohle bildenden Wagens *A* wird zunächst die an der Ofenbrust vorgesehene Thür dicht geschlossen. Nunmehr wird der elektrische Arbeitsstrom von der Dynamomaschine eingeschaltet, von 1700 bis 2000 Amp. und 65 bis 100 Volts, und zugleich werden die oberen Elektroden *b* zur Lichtbogenbildung der Sohlenschicht *k* genähert. Darauf wird die Rohmischung in den Ofen geschaufelt, so dass der Lichtbogen etwa 30 cm hoch um die Elektroden herum von derselben bedeckt liegt; hierdurch lässt sich der Lichtbogen leichter gleichmässig halten. Das zeitweise Aufrühren der Mischung während des Betriebes ist deshalb nothwendig, weil die Gase, die sich beim Lichtbogen bilden, beständig im Material Kanäle bilden, welche andernfalls nicht leicht von selbst zerfallen, so dass dann zu

Fig. 540.

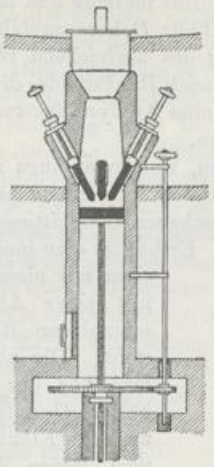
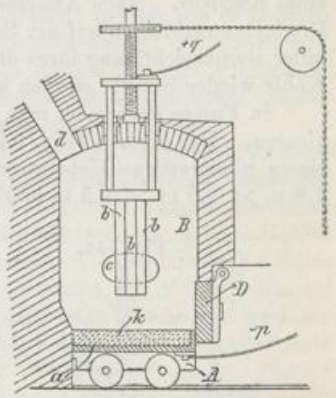


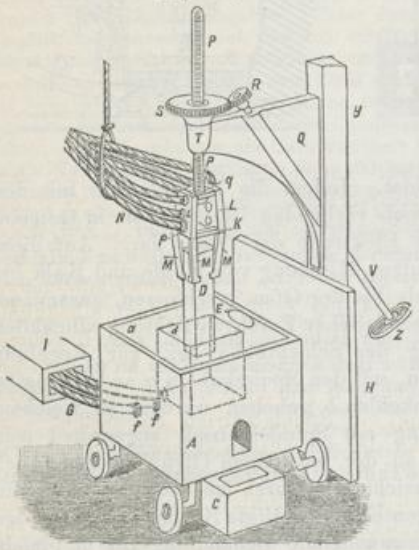
Fig. 541.



wenig Material in den Lichtbogen gelangt. Die Zuführung des Materialgemisches wird mehrere Stunden lang fortgesetzt, wobei eine ständige Ueberwachung der Hublage der oberen Kohlenelektroden mittels der Spindelhebevorrichtung nothwendig ist. — Merkt der das Handrad Bedienende, dass die Spannung sinkt, so hebt er die Kohlenstäbe. Bei etwaiger Unterbrechung sinkt die Stromstärke auf Null; in diesem Falle müssen die Elektrodenkohlen schnell gesenkt werden. Mit der Beschickung wird fortgefahren, bis die Anhäufung bis zu einer gewissen Grenze fortgeschritten ist. Nunmehr hebt man die Elektroden zeitweilig in die Unterbrecherlage und findet auf der Fläche des Wagengestells *A*, das nach Oeffnung der Thür *D* herausgefahren wird, das Product in Form eines Kuchens. Nach Absonderung des hinreichend rein befundenen krystallinischen Productes verbleiben auf der Sohle noch Rückstände, die bei einer zweiten Beschickung unter Berücksichtigung ihres durch eine Analyse festzustellenden Gehalts an Kalk und Kohle wieder benutzt werden können.

In Froges verwendet man Oefen, welche anfangs zur Herstellung von Aluminium dienten. Der Ofen *A* (Fig. 542) besteht aus einem parallelipedischen, äusserlich mit einem glasurartigen Ueberzuge versehenen Graphittiegel *a*, dessen Grössenverhältniss 1,8 m × 1,5 m × 1,5 m beträgt. Er besitzt eine innere Aushöhlung *d*, welche nach oben mit einer Einfüllöffnung *E* und unten mit einer Abstichöffnung *B* für das geschmolzene Reactionsproduct in Verbindung steht. Die abfliessende Schmelze wird von dem vor der Abstichöffnung stehenden Behälter *C* aufgenommen. Der zugleich als negative Elektrode dienende Ofenkörper wird vom Boden durch die Rollen isolirt. Die negativen Leitungskabel *I* sind mittels Bolzen *f* an der Hinterwand des Ofens *A* befestigt. Die positive Elektrode besteht aus einer 20 cm starken Kohlenstange *D*, welche durch die vier Klauen *M* der zangenartigen Greifvorrichtung *K* gehalten wird. In die beiden Wände *L* der letzteren sind die Enden der sechs Kabel der positiven Leitung *N* eingelassen. Die Zange *K* endigt oben in einer Schraubenspindel *P*, mittels deren die Elektrode gehoben oder gesenkt werden kann. Zu diesem Zwecke ist die Stange *P* durch eine Schraubenmutter *T*, welche das Ende eines am Gebälk *y* des Gebäudes befestigten Lagers *Q* bildet, und dann ebenso durch die centrische, innen mit Schraubengewinde versehene Durchbohrung eines auf der Schraubenmutter *T* aufliegenden Zahnrades *S* hindurchgeführt. Das letztere greift in ein anderes Zahnrad *R* ein, welches an einer durch das Lager *Q* hindurchgehenden und unten mit einem Handrade *Z* versehenen Führungsstange *V* befestigt ist. — Zur Herstellung des Calciumcarbids füllt zunächst ein Arbeiter den Schmelzraum durch die Einfüllöffnung *E* mit einem Gemenge von gepulvertem Kalk und zerstossenem Koks. Der mit der Beaufsichtigung des Ofens betraute Arbeiter bleibt beständig bei dem Handrade *Z*; vor der Wirkung der Hitzestrahlen schützt ihn ein Schirm *H* aus Glimmer; vor seinen Augen befinden sich ein Ampèremeter und Voltmeter, der in der elektrischen Zuleitung des Ofens eingeschaltet und auf dem

Fig. 542.



Holzwerk y befestigt sind. Sobald die Füllung des Ofens beendet ist, senkt er durch Drehen des Handrades Z allmählich die Kohlenelektrode D, bis sich unter Erhitzung der Masse der Lichtbogen zwischen der Kohlenstange und dem Inhalte des Tiegels bildet. Man sieht die Kohle fast auf ihrer ganzen Länge rothglühend werden, während eine grosse weisse Flamme aus der Einfüllöffnung E herausschlägt. Der Arbeiter regelt die Stellung der Elektrode nach den Angaben des Ampèremeters und besonders des Voltmeters. Den Stand der Reaction beurtheilt er nach der Grösse und Farbe der Flamme. Wenn der Process ungefähr beendet ist, öffnet ein Arbeiter die Ausflussöffnung, während ein anderer den Ofen durch die Einfüllöffnung E aufs Neue beschickt. Das geschmolzene Carbid fliesst aus in das Gefäss C, in welchem es noch im Fliessen erstarrt. Die Elektrode bleibt innerhalb des Schmelzraumes, der Strom wird also nicht unterbrochen. Der Gang des Ofens ist mithin ununterbrochen, gleichwohl lässt man Beschickung und Entleerung des Ofens abwechselnd nacheinander folgen. Das Abziehen der Schmelze wird ungefähr alle 40 Minuten vorgenommen.

Siemens & Halske (J. 1898) setzen unter die Abstichöffnung ein Vorsatzstück T (Fig. 543) so, dass die geschmolzene Masse über dasselbe abfliessen kann, die aus der Abstichöffnung tretende Rohmischung aber durch dasselbe aufgehalten wird. In der Fig. 543 bedeutet K die obere bewegliche Kohlenelektrode, F den den Tiegel bildenden Eisenkasten, C die Scharmottefütterung, K' eine aus Kohlenplatten und Eisen bestehende Schicht, in welcher die Abstichöffnung A angebracht ist, T das erwähnte Vorsatzstück. Dieses Vorsatzstück besitzt oben eine kegelförmige Fläche und wird der Abstichöffnung von unten so weit genähert, dass das aus der letzteren heraustretende Rohmaterial sich in dem Böschungswinkel B auf das Vorsatzstück T legt, ohne über dasselbe herunterzufallen. Das Rohmaterial P kann also neben und unter der oberen Elektrode frei nachfallen in demselben Verhältniss, wie dasselbe im Lichtbogen verarbeitet und abgeführt wird, wird aber durch das Vorsatzstück am Herausfallen

Fig. 543.

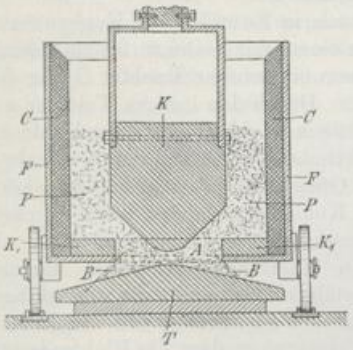
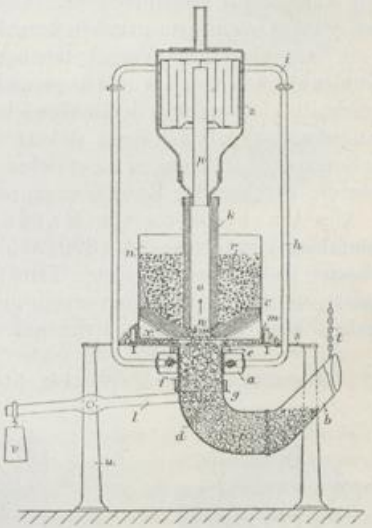


Fig. 544.



gehindert. Das auf der Kuppe von T sich ansammelnde geschmolzene Product dagegen fliesst über das Vorsatzstück hinweg ab.

Dieselben (J. 1899) empfehlen zum Abschluss der Luft als Abstichöffnung ein Knierohr. In Fig. 544 ist n der Tiegel des elektrischen Ofens mit dem zu behandelnden Material r. x ist die untere Kohlenelektrode und k die obere rohrförmige

Kohlenelektrode. p ist das Eisenrohr, in welchem die durch den Kanal o kommenden, im Lichtbogen sich bildenden Gase aufsteigen und welches in den Staubfänger z mündet. Aus letzterem führen die Rohre i und h nach der Vorwärmekammer a. In die Oeffnung f der letzteren wird das zum Schornstein führende Abzugsrohr eingesetzt. Es ist nun unterhalb der Abstichöffnung w ein mittels eines mit pulverförmigem Material angefüllten Ringes e abgedichtetes Knierohr d angebracht, an welches sich ein an einer Kette t hängender Schlauch b beweglich anschliesst. An einen am Knierohr angebrachten Bund g greift eine Hebevorrichtung l an, welche durch ein Gegengewicht v das Knierohr nach oben hält. Bei Beginn der Schmelze wird der Schlauch b ganz gehoben und das Knierohr d mit dem im Ofen zu behandelnden Material gefüllt, worauf mit dem Schmelzen begonnen wird. Sobald sich eine gewisse Menge des Schmelzproductes in der Abstichöffnung gebildet hat, wobei stets auch eine gewisse Menge des im Ofen vorhandenen Materials in die Abstichöffnung herunterfällt, wird der Schlauch etwas gesenkt, so dass das Material im Knierohr um eine kleine Strecke hinunterrutscht. Dieses wird in regelmässigen Zwischenräumen wiederholt, so oft sich in der Abstichöffnung die entsprechende Menge des Productes gebildet hat; der Schlauch wird in Folge dessen immer tiefer gesenkt, bis er eine beinahe wagrechte Lage einnimmt; dann wird das Material aus dem Schlauch herausgeschaufelt und der Schlauch wieder in die Höhe gezogen.

Die Schmelzöfen der Carbidfabrik zu Vernier bei Genf bestehen aus weiten cylindrischen Tiegeln von 1,5 m Durchmesser und 0,8 m Höhe aus gepresster Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittels deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Oefen mit einem cylindrischen Aufsatz aus Eisenblech versehen, der zum Einfüllen des Kohle-Kalk-Gemisches dient. Die Oefen beanspruchen beinahe je 500 Pf. (6000 Ampère und 57 Volt). Jede der in die einzelnen Tiegel tauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohlenblöcken von 1,5 m Länge und 13 cm : 23 cm Dicke gebildet, deren Gesammtquerschnitt 1794 qc und deren Gewicht bis zu 390 k beträgt. Um den bei der hohen Stromintensität nothwendigen sichern Contact zwischen den Kohleelektroden und ihren metallenen Stromführungen zu erzielen, werden die letzteren mittels besonderer Klemmen gegen die Flächen der Kohlen angepresst (J. 1897, 350).

Der Carbidofen von Rathenau, der sich in Bitterfeld, in Neuhausen und Rheinfelden bewährt hat (J. 1899, 275) besteht aus einem mit hochfeuerfestem Material, am besten Kohle, ausgekleideten Trichter, in welchem ein zweiter Trichter B (Fig. 545) in mässigem Abstande S vom ersten gehalten wird. Durch den inneren Trichter geht, umgeben vom Schmelzgute, die aus einem mächtigen Kohlenblock bestehende eine Elektrode K, während der Kohlenboden des Ofens die zweite Elektrode bildet. Die Kohlenoxydflamme kann durch den Ringspalt S' frei hinausschlagen, ohne einen Theil des Gemisches hinauszuschleudern. Ferner ist der weissglühende Theil der Elektroden von der Luft abgeschlossen, so dass die Elektrode nicht abbrennen kann; der Ofen erlaubt einen ununterbrochenen Betrieb, ähnlich dem des Hochofens. — Nach ferneren Angaben (J. 1898) hat die Schüttung T (Fig. 546) nunmehr die Form $CDEH$; sie wird an ihrer Grundfläche zwischen H und der Elektrode von der Stichflamme leicht

Fig. 545.

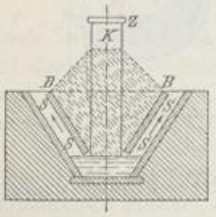
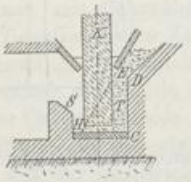


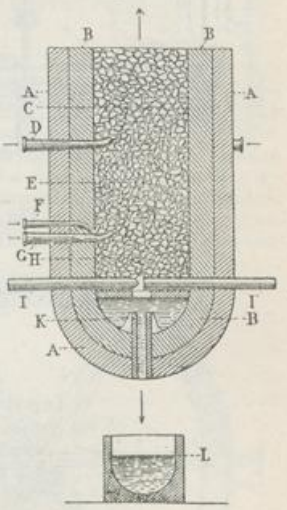
Fig. 546.



durchbrochen, ohne dass von dem Material, das an dieser Stelle schon im Zustand der Sinterung ist, zuviel nachstürzt. Damit beim Abstechen nicht zu viel Rohmaterial vom Fluss mitgenommen wird, und nach dem Abstich zu grosse Mengen frischen Materials in den Lichtbogen gelangen, bringt man in der Höhe von *D* einen Schieber, bestehend aus einem Kohlenblock o. dgl., an, mittels dessen man die Zufuhr des Materials unterbrechen kann.

Pictet will das Gemenge von Kalk und Kohle durch Gebläseflammen bis 2400° erhitzen, dann durch Elektricität auf 3000°. Der Ofen besteht aus einem senkrechten, mit einem Mantel *A* (Fig. 547) umgebenen Schachte *B* aus einem geeigneten feuerfesten Materiale; er endigt unten in ein mittleres, zum Abfluss des gebildeten Carbids dienendes Rohr, dessen oberes Ende etwas in den inneren Ofenraum hineinragt. Der Ofen wird mit einem gepulverten Gemenge von Kalk mit überschüssiger Kohle beschickt, welches entsprechend dem unten erfolgenden Abfliessen des geschmolzenen Carbids im Ofenschacht herabsinkt und in demselben drei Erhitzungszonen von allmählich ansteigender Temperatur trifft. Die Erhitzung der obersten Zone *C* erfolgt durch Verbrennung der überschüssigen Kohle mittels Pressluft, welche durch mehrere Düsen *D* eingeblasen wird; das Kohlekalkgemisch wird dabei auf etwa 1800 bis 2000° erhitzt. In der folgenden Zone *E* wird es der Verbrennungshitze eines Gemenges von Wasserstoff oder Wassergas mit Sauerstoff oder Luft, welche durch eine oder mehrere Doppelröhren *FG* eingeblasen werden, ausgesetzt und dadurch auf etwa 2300 bis 2400° bis zum beginnenden Erweichen gebracht. Endlich gelangt es in der untersten Zone *H* in den Bereich des Lichtbogens, welcher zwischen den starken Kohleelektroden *J* im Centrum des Schachtes überspringt. Der Bogen soll also nur wenig mehr als die für die eigentliche Carbidbildung nöthige Hitze liefern; der Verbrauch an elektrischer Kraft soll also bedeutend geringer sein als bei den bisherigen Oefen. Zum Schutze der unteren Ofenwände gegen die hohe Temperatur des geschmolzenen Carbids ist die Vorrichtung getroffen, dass das Abflussrohr *K* etwas in den Ofenraum hineinragt. Dadurch bildet sich um den Rand des Abflussrohrs herum eine stagnirende Schicht des Carbids, welche sich etwas abkühlt und verdickt, und die darunter befindliche Ofenwandung gegen das über sie hinwegfliessende frische, etwa 3000° heisse Carbid schützt. Das Gefäss *L* dient zur Aufnahme des abfliessenden Carbids. Der Ofen arbeitet ununterbrochen, wenn für genügendes Nachfüllen der Beschickung gesorgt wird (J. 1898, 247 und 255).

Fig. 547.



Nach Nicolai (J. 1898) beträgt der Gesammtverlust im Ofen 22 bis 24 Volt. Dadurch wird es erklärlich, weshalb 78 Volt als die zweckentsprechende Spannung zur Carbidfabrikation angegeben wird, obgleich es Thatsache ist, dass selbst für den stärksten Lichtbogen eine Spannung von 45 Volt ausreichend ist. Es zeigte sich ferner, dass dasjenige Carbid, welches den Einwirkungen des elektrischen Stromes am längsten ausgesetzt wurde, das minderwerthigste war. Es wurde Carbid, das 330 *l* Acetylengas erzeugte, umgeschmolzen; das so gewonnene Carbid erzeugte alsdann nur noch 290 bis 300 *l*, ein nochmaliges Einschmelzen des ursprünglichen Carbids ergab alsdann nur noch 240 *l* Ausbeute. Nicolai gewann annähernd gleichartig gutes Carbid erst dann, als er ganz flache Oefen zur Anwendung brachte, in denen nur 5 cm dicke Carbidblöcke

zusammengeschmolzen wurden. Er empfiehlt die Vorrichtung Fig. 548 bis 550. Auf einer durch ein Vorgelege *v* in Umdrehung versetzen Welle *a* ist ein durch die Arme *b* mit der Nabe *c* verbundener Metallkranz *d* angeordnet, dessen Umfang durch zwei zur Achse *a* concentrische Stege *e* zu einer |_|förmigten Hohlrinne ausgebildet ist. Das

Fig. 548.

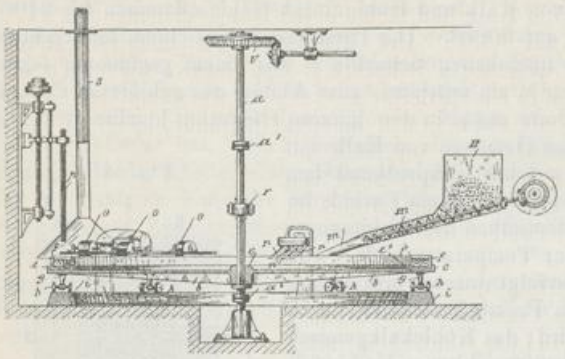
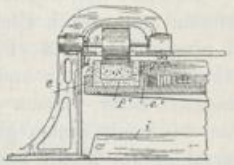
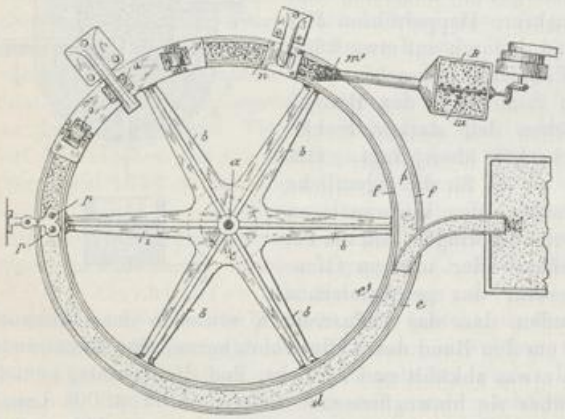


Fig. 550.



Innere dieser Hohlrinne ist mit einer gut leitenden jedoch feuerbeständigen Auskleidung *f* versehen, zu der von der Welle *a* mit Hilfe der sich an den Metallkranz *d* anschliessenden Arme *b* die leitende Verbindung hergestellt wird. Zur Unterstützung des Kranzes *d* sind unterhalb des Kranzumfangs an verschiedenen Stellen Haken *g* vorgesehen, in welchen isolirte Laufrollen *h* drehbar gelagert sind, wobei dieselben auf einer gemauerten Unterlage *i* aufruhen. Die Zuführung von Rohstoffen, von Kohle und Kalk, erfolgt ununterbrochen von dem Behälter *B* aus durch eine Transportschnecke *m*, welche das Material durch ein Rohr m^1 in die Hohlrinne des Metallkranzes *d* befördert, so dass die stündliche Zuführungsmenge durch eine Veränderung der Geschwindigkeit der Schnecke variabel gestaltet und den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden kann. Zur gleichmässigen Vertheilung des in die Hohlrinne eingeführten Gemisches sind an geeigneten Stellen sog. Abstreifer *n* vorgesehen, welche in ihrer einfachsten Gestaltung aus zur Horizontalbewegung des Kranzes *d* schräg gestellten Platten bestehen und zwischen der Oberfläche des Bodens der Hohlrinne und ihrer abstreifenden Kante *n* einen bestimmten Spielraum bestehen lassen. — Um weiterhin das gleichmässig durch die Abstreifer *n* vertheilte Gemisch fest zusammenzupressen, sind mehrere federnde Walzen *o* vorgesehen, welche mit ihrer Längsrichtung radial zum Metallkranze *d* aufgestellt sind und bei der Drehbewegung des letzteren ebenfalls in Umdrehung versetzt werden, indem sie sich durch den Andruck auf die Oberfläche des in der Hohlrinne befindlichen Kohle- und

Fig. 549.



Kalkgemisches selbstthätig abrollen. — Zur Schmelzung des in der Rinne befindlichen Rohstoffes ist an geeigneter Stelle des Metallkranzes *d* eine ihrer Höhenlage nach verstellbare Elektrode *p* vorgesehen, die entweder automatisch geregelt oder von Hand verschoben werden kann. Der stromleitende Schluss wird einerseits durch den an die Stromquelle angeschlossenen Contact *p*, andererseits durch die mittels eines Schleifringes *r* an die Rückleitung angeschlossene Welle *a* bewirkt, wobei durch die Arme des Kranzes *d* eine metallische Verbindung mit der feuerbeständigen gut leitenden Auskleidung *f* hergestellt wird. Die Achse *a* ist in geeigneter Weise durch Isolirscheiben von den übrigen stromleitenden Metalltheilen der Vorrichtung isolirt, während die an der Schmelzstelle sich entwickelnden heissen Gase durch Rauchfänge ins Freie befördert werden. Die Entnahme des durch den elektrischen Strom erzeugten Carbids aus der Hohlrinne erfolgt durch ein schräg gestelltes Messer *t*, welches, ähnlich wie ein Hobeleisen, die in der Hohlrinne befindliche, inzwischen wieder erhärtete Carbidschicht spanartig abstreift und seitlich in einen hierzu vorgesehenen Behälter führt.

Auf die sonstigen Verfahren und Vorschläge sei verwiesen [1]).

Das Calciumcarbidwerk in Meran erhält von dem Elektricitätswerke der Etsch 2000 Pf., wofür dasselbe jährlich 80 000 Mark zu entrichten hat. Der für den Betrieb der Oefen dienende Strom wird in 3 Umformern von je 260 KW auf eine Spannung von 33 Volt gebracht. Um den Betrieb ununterbrochen durchführen zu können, sind sie in Gruppen von je zweien zusammengefasst; zu jeder Gruppe gehört eine auf einem Laufkrahn über beiden Oefen bewegliche Elektrode, mit der abwechselnd einer der beiden Oefen betrieben wird, während der andere entleert bez. frisch gefüllt wird. Längere Betriebsunterbrechungen werden nur beim Auswechseln der gebrauchten Elektrode gegen eine frische nöthig. Die Herstellungskosten stellen sich (J. 1899, 275) folgendermaassen:

Rohmaterial: Erforderlich sind erfahrungsgemäss für 1 t Carbid	
a) 650 k Kohle	20,80 Mark
b) 940 k Kalk	15,05 „
Elektroden	13,20 „
Kraft:	
a) 6400 Pferdekraftstunden, bei einem Preise von 40 Mark pro Jahr und Pferdekraft, für die Carbiderzeugung selbst	36,65 „
b) 200 Pf. für 1 t Carbid für Zerkleinerung, Wägung, Transport, Elektrodenherstellung, Energieverlust in den Leitungen u. s. w., bei einer Production von 6,5 t des Tages	4,— „
Handarbeit: 21 Tages- und 9 Nachtarbeiter	14,80 „
Amortisirung des Materials und der Einrichtungen	19,90 „
Generalunkosten (Gehälter, Steuern, Patentlicenzen, Miethen, Heizung, Fuhrwerk, Bureaukosten)	16,20 „
Transport von der Fabrik zum Bahnhof	2,40 „
Reparaturen und Erneuerung des Materials	6,— „
zusammen	149,— Mark.

Die Herstellungskosten des Carbides hängen nach Wolff (J. 1898) im Wesentlichen ab von: 1. dem Preis der Kraft, 2. dem Preis der Rohmaterialien und 3. von der Ausbeute. Als Kraft kommt Elektricität und für die Erzeugung derselben nur Wasserkräfte in Betracht. Der Kalk soll nicht mehr als 2 Proc. Beimengungen haben und vor allen Dingen von Kieselsäure, Magnesia und Phosphaten möglichst frei sein und die Kohle, welche gewöhnlich in der Form von Koks verwendet wird, möglichst wenig Schwefel und Phosphor enthalten. Die Ausbeute an Carbid bleibt noch erheblich hinter der Theorie zurück. Abgesehen von den Kraftverlusten, welche an den Turbinen und am Transformator stattfinden und welche ungefähr 17 Proc. betragen, wird auch die elektrische Energie am Ofen nur unvollkommen ausgenutzt. In gut eingerichteten

1) J. 1897, 345 bis 355; 1898, 243 bis 255; 1899, 256 bis 273.

und geleiteten Werken erhält man nur höchstens 4 k, während in den meisten Fabriken die Ergiebigkeit noch geringer ist und 3 k nicht wesentlich übersteigt.

Nach Liebetanz (J. 1899) verwendet das Carbidwerk Hagen i. W. vorwiegend Dampf, das Hüttenwerk „Phönix" in Berge-Borbeck nutzt Hochofengase zur Carbidfabrikation aus. Den Energiebedarf berechnet Pictet für 1 k Calciumcarbid mit 2950 w oder 3300 Watt, Sieber hingegen mit 4432 w oder 5130 Watt die Stunde. Nach Pictet ergibt demnach 1 eff. Pf. in 24 Stunden 4,8 k Carbid, nach Sieber 3,44 k. In der Praxis erreicht man mit geeigneten Oefen in 24 Stunden für 1 KW 5 und für 1 eff. Pf. 3,68 k Carbid. Die zur Erzeugung von 1000 k Carbid demnach erforderlichen 200 KW bedingen 272 an den Ofenelektroden verfügbare Pf. Unter ausgiebiger Berücksichtigung aller Kraftverluste und unter Zugrundelegung eines Nutzeffectes von nur 75 Proc. der elektrischen und Antriebsmaschinen wären rund 450 Pf. nothwendig, um obige 272 eff. Pf. an den Ofenelektroden zu erhalten.

Die Berechnungen des Wärmebedarfes für die Carbidbildung sind also sehr verschieden. Entsprechend

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

wollen Einige (J. 1895, 298) nur 2C auf 3000° oder gar nur auf 2000° erhitzen, Andere aber 3C auf 3300° (J. 1899, 273). Jedenfalls wird die spec. Wärme der Kohle erheblich grösser sein, als bei gewöhnlicher Temperatur [1]) und ferner ist der Wärmeverlust für das mit etwa 2500° entweichende Kohlenoxyd zu berücksichtigen.

Somit würde sich folgender Wärmebedarf für die Bildung von Calciumcarbid ergeben:

Erhitzen von 24 k Kohlenstoff (C_2) auf 3000°	. . . .	360 hw
Reduction von 56 k Kalk (CaO) zu 40 k Ca [2])	. . . .	1314 „
Erhitzen von 40 k Calcium auf 3000° (spec. W. 0,18)	. .	216 „
		1890 hw
C + O = CO (vgl. S. 37) = 294 hw 28 k Kohlenoxyd auf 2500° 174 „	. . . . .	120 hw
Wärmebedarf für 64 k CaC_2	=	1770 hw
„ „ 1 k Carbid	=	28 „

Diese 2800 w sind nach S. 528 = 3,24 Kilowattstunden oder 4,4 Stundenpferd [3]); somit würde 1 Pf. in 24 Stunden theoretisch 5,4 k Carbid liefern können, unter Berücksichtigung der Wärme- und Kraftverluste aber wohl höchstens 4 k Carbid, wenn nicht die Wärme des Carbids und Kohlenoxyds zur Vorwärmung der frischen Mischung ausgenutzt wird. Ueber Pictet's Verfahren liegen noch keine Ergebnisse vor.

Die Verwendung des Calciumcarbids für die Herstellung von Acetylen wurde bereits S. 98 und 145 besprochen.

Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd.

Kohlensäure. Seitdem flüssige Kohlensäure in den Handel gebracht wird (S. 377), hat sich der Verbrauch derselben für Mineralwasserfabriken, Bierdruckapparate, Eismaschinen u. dgl. bedeutend gehoben.

Grosse Mengen Kohlensäure entweichen besonders am Rhein (Laachersee u. dgl.) aus Quellen oder Bohrlöchern dem Boden, ferner bei Eyach und Börstingen am Neckar. Die Kohlensäurequelle bei Sondra in Thüringen liefert stündlich 1000 cbm Kohlensäure von 10 Atm. Druck. Das Gas ist frei von übelriechenden und übelschmeckenden Bestandtheilen und enthält über 99 Proc. Kohlensäure, der Rest ist Stickstoff. Von dem letzteren lässt es sich durch das Luhmann'sche Verfahren (J. 1897) reinigen. Dasselbe besteht darin, Kohlensäure und Stickstoff bei hohem Drucke durch Wasser absorbiren zu lassen, darauf den Stickstoff aus dem Wasser durch reine Kohlensäure auszu-

1) Die spec. Wärme von Holzkohle ist nach Weber zwischen 0—24° = 0,163, zwischen 0—224° = 0,239; Graphit bei 10° = 0,16, bei 200° = 0,296, bei 1000° = 0,47; für 3000° ist also als mittlere spec. Wärme mindestens 0,5 anzunehmen.

2) 1 k Ca zu CaO (in Lösung) 3284 w.

3) Die Bildungswärme von Calciumcarbid ist nach Forcrand (J. 1895) nur 10 w für 1 k CaC_2, also unbedeutend.

treiben und die nun reine Kohlensäure bei niedrigem Drucke aus dem Wasser auszuscheiden. Die Kohlensäure wird dann durch Druckpumpe verflüssigt, und kommt in Stahlflaschen in den Handel [1]).

Künstlich wird Kohlensäure meist nach dem Ozonf'schen Verfahren gewonnen. Dasselbe beruht darauf, dass kohlensaurer Kalk und Koks oder Koks allein in geeigneten Oefen gebrannt, bez. verbrannt werden. Die sich entwickelnden Gase werden dann in Berührung mit Soda oder Potaschelösung gebracht, wodurch die Kohlensäure gebunden wird:

$$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O = 2KHCO_3,$$

durch Erhitzen der entstandenen Bicarbonatlösung im sog. Abtreiber wird die Kohlensäure wieder freigemacht und Monocarbonat zurückgebildet nach der Gleichung

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2,$$

worauf die Kohlensäure durch Druck verflüssigt wird. Die sich beim Brennen des Kalkes bildenden Gase werden zunächst zur Heizung des Abtreibekessels benutzt, in welchem sich die Bicarbonatlauge befindet, und gelangen dann in die Waschthürme. Dieses sind Cylinder aus Eisenblech, welche innen ausgemauert und mit Kalksteinen gefüllt sind. Die Rauchgase treten am Boden des ersten Thurmes ein, steigen in demselben in die Höhe, werden durch Rohrleitung in den zweiten Thurm geführt u. s. w. Beim Aufsteigen in den Thürmen treffen die Gase mit Wasser zusammen, welches mittels Brause in den Waschthurm eingespritzt wird. In diesen Waschthürmen wird die Flugasche niedergeschlagen und SO_2 an Kalk gebunden. Die nunmehr abgekühlten Gase werden aus dem letzten Waschthurm durch ein Kapselgebläse abgesaugt und dann, nachdem sie zwecks vollständiger Befreiung von SO_2 ein mit Potaschelösung beschicktes Waschgefäss passirt haben, in die Absorptionsapparate gepresst. Meist sind mehrere Apparate nebeneinander geschaltet, durch welche die Rauchgase der Reihe nach durchströmen. Es sind cylinder- oder kastenartige Behälter aus Eisenblech, häufig mit Rührwerk versehen, in welchen sich Soda- oder Potaschelösung befindet. Die Gase treten am Boden des Apparates durch ein Siebrohr ein, durchstreichen in kleinen Blasen die Lauge, wobei ihnen ein Theil der Kohlensäure entzogen wird. Das übrige Gas sammelt sich über der Lauge, steigt in dem Apparate in die Höhe und trifft dabei mit weiterer Lauge zusammen, die durch feine Düsen in die Absorptionsapparate eingepumpt wird, wodurch ebenfalls Kohlensäure gebunden wird. Haben die Gase in dieser Weise sämmtliche Apparate durchzogen, so gelangen dieselben ins Freie. — Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge fliesst durch Uebersteigrohre in einen Behälter ab, wird von dort mittels Pumpe zunächst in den Vorwärmer gepumpt, wo sie durch die von dem Abtreiber abfliessende Monocarbonatlauge auf etwa 70° vorgewärmt wird, und gelangt dann in den Abtreibekessel. Dieses ist ein Röhrenkessel, welcher dem Kalk- oder Koksofen angebaut ist, und in welchem die mit CO_2 gesättigte Lauge zum Sieden erhitzt wird. In der Siedhitze gibt die Lauge ihre Bicarbonatkohlensäure ab und fliesst dann nach dem erwähnten Vorwärmer, in dem sie durch die nach dem Abtreiber fliessende Bicarbonatlauge vorgekühlt wird, gelangt dann in den Nachkühler und weiter in ein zweites Reservoir, aus welchem sie durch eine Pumpe wieder in die Apsorptionsapparate gepumpt wird, um den Kreislauf von Neuem zu beginnen. — Die in dem Abtreiber freiwerdende Kohlensäure sammelt sich im Dome und gelangt von hier, mit Wasserdampf gemischt, zunächst in den Condensator, in welchem sich der Wasserdampf niederschlägt, und dann in den Gasometer. Aus diesem wird die Säure durch eine Pumpe abgesaugt; dieselbe durchzieht zunächst einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenthurm und hierauf einen

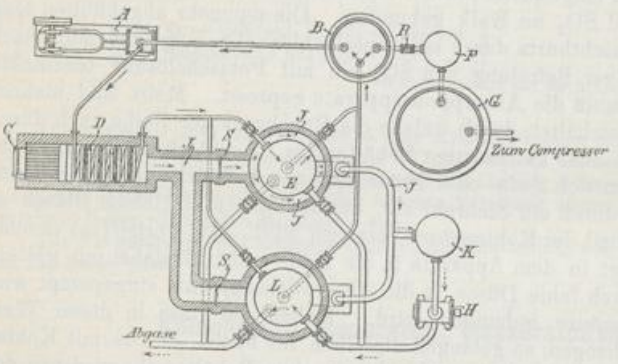
1) Kohlensäureflaschen sollen nach ihrer Herstellung ausgeglüht werden, um Explosionen zu verhüten. (Vgl. J. 1896, 453; 1897, 531.)

zweiten Thurm, in welchem sich frisch geglühte Holzkohle befindet, wodurch mechanisch mitgerissene Verunreinigungen und Riechstoffe entfernt werden. Nunmehr gelangt die Kohlensäure in die Druckpumpe (J. 1898).

Raydt (J. 1897 und 1898) verbesserte das Verfahren dadurch, dass für die Absorption und für die Abgabe der Kohlensäure festes, trockenes Natriumcarbonat angewendet wird. Man bringt das Natriumcarbonat als Pulver in einem geschlossenen Behälter in Gegenwart der für die Umwandlung in Bicarbonat nöthigen Menge Feuchtigkeit so lange in Berührung mit dem Kohlensäure enthaltenden Gasgemisch, bis die Umwandlung des Monocarbonats in Bicarbonat ganz oder theilweise erfolgt ist. Dann wird die Zuleitung des Gasgemisches abgesperrt, und man treibt durch einfaches Erhitzen des Bicarbonatpulvers die Kohlensäure wieder aus, worauf das verbleibende Monocarbonat wieder mit dem Kohlensäure enthaltenden Gasgemisch behandelt wird und so fort.

Nach ferneren Angaben desselben (J. 1899) wird die zur Zersetzung des gebildeten festen Bicarbonats benöthigte Wärmemenge ganz oder theilweise dadurch zugeführt, dass man erhitzte Kohlensäure durch das Bicarbonat hindurchleitet. Die in dem Ofen *C* (Fig. 551) entwickelten Heizgase gehen bei offenem Schieber *S* und geschlossenem Schieber S^1 durch die Kanäle *J*, um das im Apparat *E* befindliche Bicarbonat zu erhitzen, und dann durch den Wascher *K* und den Ventilator *H* in einen zweiten Apparat *L*, um hier das Monocarbonat in Bicarbonat umzusetzen, worauf die nicht gebrauchten Abgase in das Freie geleitet werden. Der Weg dieser Gase ist durch gefiederte Pfeile angedeutet. — In dem Ofen *C* ist eine Heizschlange *D* eingebaut, welche durch die umspülenden Heizgase erwärmt wird. Durch diese Rohrschlange *D* wird reine Kohlensäure mittels der Pumpe *A* hindurchgepumpt und erhitzt; dieselbe tritt mit hoher Temperatur in das Innere des Entwickelungsapparates *E*, wo sie das Bicarbonat durchströmt. Die eingeleitete Kohlensäure sammt der bei der Zersetzung des Bicarbonats entwickelten Kohlensäure gelangt von *E* nach einem Gasbehälter *B*. Von hier wird die zur Heizung verwendete Kohlensäure wieder von der Gaspumpe *A* angesaugt, um im Kreislauf wieder verwendet zu werden, während der durch die Entwickelung gewonnene Ueberschuss an Kohlensäure durch ein bei einem gewissen Ueberdruck abblasendes Regulirventil *R* durch den Trockner *F* in den Gasometer *G* gelangt und von hier aus beliebig weiter benutzt wird. Der Weg der Kohlensäure ist durch ungefiederte Pfeile angedeutet.

Fig. 551.



Sauerstoff. Zur industriellen Herstellung des Sauerstoffs hat sich das Verfahren von Gebr. Brin bewährt; diese haben die praktischen Schwierigkeiten des Boussingault'schen Vorschlages überwunden, nach welchem Baryt im Luftstrom erhitzt und das gebildete Baryumsuperoxyd durch stärkeres Erhitzen wieder zerlegt wird. — Damit der Baryt porös und hart ist, wird er durch Glühen von Baryumnitrat her-

gestellt. Das Nitrat wird allmählich in Scharmottetiegel gefüllt, welche in einem Koksfeuer auf ungefähr 880° erhitzt waren; es schmilzt schnell und tritt auch bald, unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickoxyden, Zersetzung ein. Diese Zersetzung dauert ungefähr 3 Stunden, während welcher Zeit der Tiegelinhalt durch die Gasentwickelung in lebhafter Bewegung bleibt. Es bleibt eine poröse Masse zurück, welche noch eine Stunde lang geglüht wird, um die Zersetzung zu vollenden. Man erhält auf diese Weise einen porösen und gleichzeitig harten Baryt. — Zur Reinigung der Luft dienen Trockenkammern, welche mit gebranntem Kalk gefüllt sind, und ein mit Stücken von Aetznatron gefüllter Thurm. Die Luft wird erst über dem Kalk, dann durch das Aetznatron geleitet und ist beim Austritt aus den genannten Reinigungskammern fast frei von Kohlensäure und Wasser.

Ursprünglich wurden wagrecht eingemauerte Stahlretorten zum Erhitzen des Baryts benutzt, und zwar wurde zur Oxydation ein Luftstrom bei ungefähr 600° unter einem Ueberdrucke von etwa $^3/_4$ Atm. hindurchgeleitet, während die Desoxydation bei etwa 850° unter Zuhilfenahme von Vacuumpumpen ausgeführt wurde. — Es wurde dann ermittelt, dass bei einer Temperatur von etwa 700° ein Luftstrom unter einem Ueberdrucke von etwa $^3/_4$ Atm. genügende Oxydation des Baryts bewirkte, und dass das gebildete Baryumsuperoxyd bei derselben Temperatur und in einem Vacuum von 5 cm Quecksilbersäule einen grossen Theil seines Sauerstoffs wieder abgab. Theoretisch kann 1 k Baryt ungefähr 1,2 hl Sauerstoff absorbiren und selbstverständlich dieselbe Menge wieder abgeben. Bei der alten Praxis unter Anwendung verschiedener Temperaturen für Oxydation und Reduction erhielt man ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge, während man bei dem jetzigen Verfahren durch einmalige Oxydation und Reduction nur etwa 10 *l* Sauerstoff für 1 k Baryt erhält. Während aber eine solche Operation nach dem ursprünglichen Verfahren 4 Stunden in Anspruch nahm, kann dieselbe jetzt alle 10 bis 15 Minuten wiederholt werden, so dass die in einer gegebenen Zeit erzielte Sauerstoffmenge trotzdem bedeutend grösser ist als früher. Bei dem verwendeten Apparat (Fig. 552 bis 554) werden die Heizgase in dem durch Oeffnung *D* beschickten Generator *A* erzeugt. Die Luft tritt bei der verstellbaren

Fig. 552.

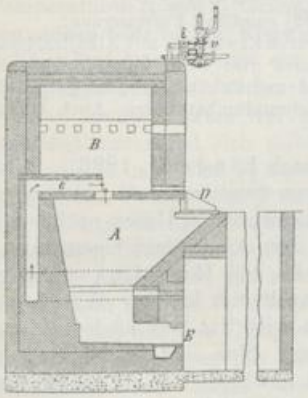


Fig. 553.

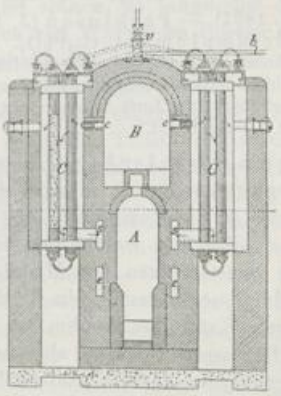
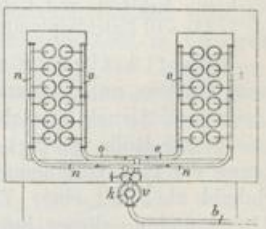


Fig. 554.



Oeffnung *E* ein. Die Generatorgase werden in der Kammer *B* verbrannt. Die Kanäle *c* führen dem Verbrennungsraume die erforderliche Luft zu. Die heissen Verbrennungsproducte werden durch die Oeffnungen *e* den Retortenräumen zugeführt, von

wo sie nach Umspülung der Retorten am unteren Theile der Retortenkammer in der Richtung der Pfeile in den Fuchs abgesogen werden. Eine Pumpe saugt die zur Peroxydbildung erforderliche Luft an und drückt dieselbe durch die Reiniger. Diese sind vermittels Rohrleitungen und Ventile so verbunden, dass ein oder zwei Kalkreiniger mit einem Aetznatronreiniger zusammengeschaltet werden können. Die Luft geht von hier durch einen selbstthätigen Umschalter in die Rohrleitung *b*, welche dieselbe den Vertheilungsventilen *v* und *l* auf dem Ofen und durch diese zunächst den äusseren Reihen von Retorten zuführt, in welchen die Luft abwärts gedrückt wird, um von unten aus durch Verbindungsröhren in die inneren Retortenreihen überzutreten und in diesen aufwärts zu steigen. Aus diesen Retorten wird die sauerstoffarme Luft durch ein über *V* angebrachtes Ventil abgelassen. Die Ventile *V* und *l* sind derartig eingerichtet, dass der Luft auch die entgegengesetzte Richtung ertheilt werden kann. — Ist die Oxydation genügend vorgeschritten, so stellt der Umschalter die Ventile derart, dass die Reiniger ausgeschlossen und die Saugcylinder der Pumpe mit den Retorten verbunden werden. Durch die Druckverminderung in den Retorten schliesst sich das Luftablassventil von selbst und stehen dann die Rohrleitungen *n* und *o* mit der Rohrleitung *b* in Verbindung. Sobald in den Retorten ein Vacuum von etwa 5 cm Quecksilbersäule erreicht ist, beginnt die Sauerstoffabgabe. Das Gas wird durch die Pumpe nach dem Gasometer gedrückt.

Bowmann (J. 1891) empfiehlt die Gewinnung von Sauerstoff mit einem Gemisch von Braunstein und Natriumhydrat, welches bei einer Temperatur von etwa 450° in einem Strom atmosphärischer Luft in mangansaures Natrium verwandelt, dann in einem Wasserdampfstrom wieder in Braunstein und Natriumhydrat und Sauerstoff zerlegt und im Luftstrom wieder in mangansaures Natrium zurückverwandelt wird. Das Product wird in Retorten eingefüllt, welche in zwei Gruppen unter einander und durch geeignete Umsteuerungen derart mit Dampf- und Luftleitung einestheils und Ableitungsrohren für Stickstoff und Sauerstoff anderentheils verbunden sind, dass abwechselnd die eine und dann die andere Gruppe mit Luft- und Stickstoffleitung und dann mit Dampf- und Sauerstoffleitung in Verbindung gebracht werden kann, in der einen Gruppe also Sauerstoff aufgenommen wird, während die andere ihn abgibt, und umgekehrt. — Chapman (J. 1893) will Luft durch flüssiges Aetznatron pressen, in welchem das gepulverte Manganoxyd vertheilt ist.

Desgl. Fanta (J. 1892 u. 1894) nach:

$$21NaHO + 5Mn_2O_3 + 15(O + N_4) = 10Na_2MnO_4 + NaHO + 10H_2O + N_{60}$$

$$10Na_2MnO_4 + NaHO + 10H_2O = 21NaHO + 5Mn_2O_3 + O_{15}.$$

Aehnlich Lapointe (J. 1897). — Parkinson (J. 1892) empfiehlt Permanganat.

Kassner empfiehlt Calciumplumbat, Ca_2PbO_4. Durch Erwärmen mit Alkalicarbonat zerfällt dieses in Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd; letzteres gibt beim weiteren Erhitzen freien Sauerstoff; das zurückbleibende Gemenge von Bleioxyd und Calciumcarbonat geht beim stärkeren Erhitzen und Ueberleiten von Luft wieder in Calciumplumbat über. Auch Claus (J. 1893) will Calciumplumbat verwenden [1]).

Verflüssigung atmosphärischer Luft nach Linde (J. 1896). Lässt man ein Gas unter einem gewissen Druck in einen Raum ausströmen, in welchem ein niedrigerer Druck herrscht, so ist die Temperatur des ausgeströmten Gases, nachdem es wieder zur Ruhe gelangt ist, dieselbe, welche ihm vor dem Ausströmen eigen war, so lange das Gas vollkommen den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgt. Sobald aber mit einer Volumvergrösserung ein Verbrauch von latenter Wärme zur Ueberwindung dieser inneren Kräfte verbunden ist, so wird das Gas nach der Ausströmung eine niedrigere Temperatur zeigen als vorher. Nun sind bekanntlich für atmosphärische Luft die genannten Gesetze selbst bei gewöhnlichem Wärmezustand nicht streng richtig, und haben insbesondere die Versuche von Thomson und Joule

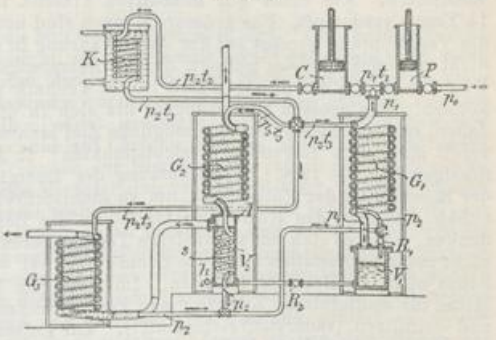
1) Vgl. J. 1885, 329; 1887, 611; 1888, 550; 1889, 498; 1890, 567; 1891, 522; 1896, 454.

ergeben, dass thatsächlich bei dem Ausströmen eine gewisse Abkühlung eintritt, und zwar beträgt diese Abkühlung in Graden

$$\delta^0 = 0{,}276\,[p_2 - p_1]\left(\frac{273}{T}\right)^2,$$

wenn $p_2 - p_1$ die Druckdifferenz in Atmosphären und T die absolute Ausflusstemperatur bedeutet. Je mehr das specifische Volumen der Luft (durch Druckvermehrung und Temperaturverminderung) verkleinert wird, desto erheblicher ist diese Abkühlung. In Fig. 555 stellt C einen Compressor dar, mittels dessen die Luft vom Drucke p_1 auf den höheren Druck p_2 versetzt wird, wobei sie sich von der Temperatur t_1 auf die Temperatur t_2 erwärmt. Indem die Luft alsdann den Kühlapparat K durchzieht, in welchem ihr durch Kühlwasser oder durch eine andere verfügbare Kältequelle Wärme entzogen wird, sinkt ihre Temperatur bei constantem Druck p_2 von t_2 auf t_3. In diesem Zustande wird die Luft einem Gegenstromapparat G_1 zugeführt und wird beim Durchgang durch denselben ihre Temperatur weiterhin (auf t_4) herabgemindert. Am Ende dieses Gegenstromapparates G_1 befindet sich nämlich ein Regulirventil R_1, durch welches die Luft in das (ebenfalls sorgfältig gegen Wärmeaufnahme geschützte) Gefäss V_1 ausströmt, woselbst der Druck p_1 herrscht. — Nach dem Ausströmen wird die Luft eine Temperatur t_5 zeigen, welche um so tiefer unter t_4 liegt, je grösser die Druckdifferenz $p_2 - p_1$ und je tiefer die Temperatur t_4 ist. Mit der Temperatur t_5 wird nunmehr die Luft in dem Gegenstromapparat G_1 der ankommenden Luft entgegengeführt und wird hierdurch deren Temperatur von dem Ausströmen weiter erniedrigt, so dass die beiden Temperaturen t_4 und t_5 fortdauernd sinken, so lange, bis eine Zuführung von Wärme von aussen oder bis ein Freiwerden von Wärme im Innern den Beharrungszustand herstellt. Das letztere tritt ein, sobald die Abkühlung bis zum Condensationspunkt der atmosphärischen Luft vorgeschritten ist, indem alsdann eine Verflüssigung beginnt, bei welcher latente Wärme frei wird. Nach eingetretenem Beharrungszustand wird ein ganz bestimmter und sich selbst regelnder Theil der ausströmenden Luft in flüssigem Zustand sich im Gefäss V_1 sammeln, während der übrige Theil durch den Gegenstromapparat zum Compressor C zurückkehrt. Die im Gefäss V_1 angesammelte Flüssigkeit aber gelangt durch ein zweites Regulirventil R_2 in das Gefäss V_2, in welchem atmosphärischer Druck p_0 herrscht. Bei der Druckreduction von p_1 auf p_0 verdampft ein Theil der Flüssigkeit, und zwar ein Theil des Stickstoffes. Indem alsdann der Flüssigkeit in dem Gefässe V_2 Wärme dadurch zugeführt wird, dass ein mehr oder weniger grosser Theil der vom Compressor C auf p_2 gebrachten Luft durch die Spirale s strömt, kann die Abdampfung des Stickstoffes beliebig weiter geführt und alsdann durch den Hahn h die verbleibende Sauerstoffmischung (bez. der reine Sauerstoff) zum Abfluss gebracht werden. Der bei A entweichende Stickstoff tauscht in einem Gegenstromapparat G_2 Wärme gegen die ankommende comprimirte Luft aus. Wenn der Sauerstoff nicht als Flüssigkeit, sondern als Gas gewonnen werden soll, so lässt man die Flüssigkeit durch den Gegenstromapparat G_3 einer dritten Partie der comprimirten Luft

Fig. 555.



entgegenströmen, wobei die zur Verdampfung und Wiedererwärmung des Sauerstoffes erforderliche Wärme der comprimirten Luft entzogen wird. Auf solche Weise wird eine vollständige Wiedergewinnung der zur Abkühlung und Verflüssigung der Luft aufgewendeten Kälte erreicht und hat die Maschine lediglich die zur Deckung der Verluste erforderliche Kälte zu produciren. Zur Füllung der Maschine mit Gas und zum Ersatz des verflüssigten Gases dient die Speisepumpe *P*.

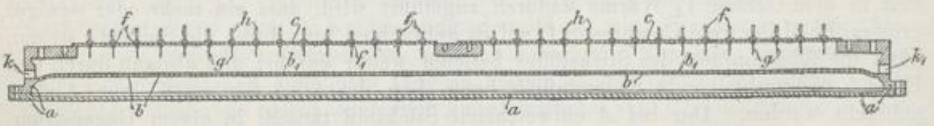
Die Herstellung von 1 k flüssiger Luft erfordert nach Linde (J. 1899) noch eine Energie von etwa 3 Pf., doch wird man die letztere bei Vervollkommnung der Maschinen auf 1,5 Pf. vermindern können. Bei Herstellung grösserer Mengen wird der Kostenpreis 0,1 Mark betragen. Zur Aufbewahrung kleiner Mengen bedient man sich doppelwandiger, im Zwischenraum evacuirter Glasflaschen, deren Aussenseite versilbert ist, um die Aufnahme von Strahlungswärme zu verhindern. Aus einer gut evacuirten Flasche ist der letzte Rest flüssiger Luft erst nach 14 Tagen verdampft. Für grössere Mengen sind noch keine entsprechenden Behälter vorhanden; die Verdampfung beträgt bei der Aufbewahrung in offenen Metallschalen 2 Proc. und es ist auch nicht zu hoffen, dass es gelingt, den Verdampfungsverlust unter 1 Proc. herabzusetzen. — Die Verwendung der flüssigen Luft in der Technik wird nach Linde nur eine beschränkte sein können. Die grossen Erwartungen, die sich in dieser Beziehung an die flüssige Luft geknüpft haben, schiessen weit über das mögliche Ziel hinaus. Die technische Verwerthungsmöglichkeit regelt sich nach folgenden Gesichtspunkten: 1. Ausnutzung der tiefen Siedetemperatur der flüssigen Luft (— 190°); 2. Ausnutzung der Energie, zu motorischen Zwecken; 3. Ausnutzung der Eigenschaft der Flüssigkeit, um so sauerstoffreicher zu werden, je länger die Verdampfung anhält. Wegen des Kostenpunktes ist an die Benutzung als Kältemittel nur für den Fall zu denken, wenn es sich um so niedrige Temperaturen handelt, dass diese mittels Kältemaschinen nicht mehr herzustellen sind (die Grenze liegt bei — 50°), es müsste denn der Kostenpunkt überhaupt nicht in Betracht kommen. Im Uebrigen bietet die flüssige Luft ein ausgezeichnetes Mittel für medicinische Zwecke; man kann Krankenzimmer mittels derselben gleichzeitig kühlen und ventiliren (sauerstoffreiche Luft!). Zur Leistung mechanischer Expansionskraft spielt sie nur eine untergeordnete Rolle. Der Gedanke, einen rationellen Motor herzustellen, ist nicht zu verwirklichen. Wo es sich nicht um den Kostenpunkt handelt, steht auch hier der Vortheil ausser Frage. Man wird z. B. die Leistungsfähigkeit eines Torpedos wesentlich erhöhen können, wenn man statt comprimirter Luft flüssige Luft verwendet. Die sauerstoffreichen Gemische werden zur vollkommeneren Verbrennung namentlich minderwerthiger Kohlen herangezogen werden können. Zu erwähnen ist die Verwendung von Petroleum und Kohlepulver mit flüssiger Luft zu Sprengzwecken. (Vgl. S. 606.)

Von Ladenburg (J. 1899) wurden folgende Siedepunkte und Schmelzpunkte bestimmt:

	Siedepunkt	Druck mm	Schmelzpunkt
Sauerstoff	— 181,4°	745	—
Stickoxyd	— 142,4	757	— 150,0°
Ammoniak	—	—	— 77,05
Methan	— 152,5	749	—
Aethan	— 85,4	749	— 171,4
Aethylen	— 102,65	757	—

Ozon. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Herstellung von Ozon[1]) möge nur folgender erwähnt werden. Nach Tindal (J. 1895 u. 1899) liegt in dem Gehäuse *a* (Fig. 556) die halbcylinderförmige Rinne *b* mit einer Emailleschicht. Die Rinne wird

Fig. 556.



1) J. 1890, 571; 1891, 526; 1892, 410; 1893, 479; 1894, 415; 1895, 369; 1897, 408; 1898, 319; 1899, 320.

von der Glasscheibe *c* bedeckt, welche durch gebogene, federnde Blechstreifen gehalten wird, die wieder durch Schrauben niedergedrückt werden. Die Glasscheiben sind mit einer Reihe von Bohrungen versehen, durch welche Schrauben *f* hindurchfassen, in deren geschlitztem Kopf f_1 die halbkreisförmigen Metallscheiben *g* befestigt sind. Durch Muttern *h* werden die Schrauben und mit ihnen die Scheiben *g* in ihrer Lage gehalten. Der Anschluss der Hochspannungsleitung erfolgt direct an den Schrauben *f*, während der Anschluss der zweiten Leitung direct an das Gehäuse *a* erfolgt. Das zu ozonisirende Gas wird durch die Oeffnung *k* in den durch die Rinne *b* und die Glasscheiben *c* gebildeten Kanal ein- und durch die Oeffnung k_1 wieder ausgeleitet; während das Gas die Rinne durchströmt, tritt der Strom in dunklen Entladungen zwischen *g* und *b* ganz gleichmässig über.

Empfohlen wird das Ozon zum Bleichen von Garn, Dextrin u. dgl.; zum Verdicken von Leinöl, Geschmacksverbesserung der Spirituosen u. dgl. Es wurde ferner gefunden, dass, wenn in einer zu sterilisirenden Flüssigkeit ausser den Bacillen oxydirbare Stoffe enthalten sind, beim Ozoneinleiten, in der Regel zuerst alle Oxydationen vorgenommen und dann erst die Bacillen getödtet werden; die Vernichtung der Bacillen jedoch geschieht beinahe augenblicklich und erstreckt sich auf alle untersuchten Arten, also auch auf Cholera, Typhus, Milzbrand u. dgl. oder die Krankheitserreger überhaupt. Für die Technik der Sterilisirung von unreinem Wasser ergibt sich hieraus, dass das Ozon nur da mit Vortheil sich verwenden lässt, wo das Wasser bereits ziemlich rein ist. Wo jedoch das Wasser viele faulige Bestandtheile enthält, wie es zum Theil auch in Flüssen der Fall ist, wäre diese Methode zu theuer. — Das reine Ozon, oder die reine ozonisirte Luft ist durchaus verschieden von der Waldluft, welche man sonst als ozonhaltig anführt; das reine, weder salpetersaures Ammoniak, noch Wasserstoffsuperoxyd, noch andere Stoffe enthaltende Ozon riecht „muffig", wenn dieser Ausdruck gestattet ist, und auch in grosser Verdünnung nicht angenehm und erfrischend; in concentrirtem Zustand afficirt es unsere Athmungsorgane etwa wie Chlor. Auch der Geruch frischer Wäsche ist von demjenigen des Ozons ganz verschieden. Die Einführung von Ozon in Räume mit verdorbener Luft würde daher die darin befindlichen Menschen kaum angenehm berühren. (J. 1894, 417.)

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, ist in den letzten Jahren von grosser Bedeutung geworden[1]). Zur Herstellung desselben wird Baryumsuperoxyd (S. 680) langsam in Wasser eingerührt. Die Mischung wird dann sich selbst überlassen und nur alle halbe Stunden 10 Minuten lang umgerührt bis zu vollendeter Hydratisation. Die Arbeit erfordert 3 bis 4 Stunden, nach welcher Zeit das Baryumdioxyd in einen dicken, vollständig weissen Brei umgewandelt ist. Inzwischen hat man sich in einem mit Blei ausgelegten Gefässe eine Mischung von Wasser und Fluorwasserstoffsäure hergestellt und das Gefäss selbst mit Eis derartig gekühlt, dass das Säuregemisch auf 10° abgekühlt wird, welche Temperatur während der Umsetzung nicht überschritten werden darf. Nun beginnt man mit dem Zusatz des Baryumdioxydhydrats in Mengen von nicht über 1,5 bis 2 k auf ein Mal und unter fortwährendem Rühren. Die ganze Menge des Hydrats sollte in etwa 2 Stunden eingetragen sein und wird das Rühren 4 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die überstehende Flüssigkeit in ein anderes in gleicher Weise gekühltes Gefäss abgelassen. Die klare Flüssigkeit enthält einen Ueberschuss von Säure und die Verunreinigungen, welche aus den Rohstoffen stammen (Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd). Zu dieser unreinen Lösung werden nun vorsichtig kleine Mengen Baryumdioxydhydrat gesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist. Die Flüssigkeit verliert dann plötzlich ihre gelbe Farbe. Jetzt kommt es darauf an, die Lösung schnell durch Filtration von dem Niederschlage zu trennen. Das Filtrat muss sofort angesäuert und mit Schwefelsäure von Baryt befreit werden. Man lässt den ausgefällten schwefelsauren Baryt über Nacht absitzen und zieht die klare Superoxydlösung durch Heber ab. Oft wird auch

1) J. 1887, 611; 1888, 551; 1889, 499; 1890, 570; 1891, 533.

das mit Wasser angerührte Baryumsuperoxyd mit Kohlensäure unter Druck oder mit Phosphorsäure zerlegt.

Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach Wolffenstein (J. 1896) durch Destillation concentriren, es muss aber neutral oder sauer reagiren. Es darf keine Stoffe enthalten, welche zersetzliche Peroxyde liefern, wie z. B. die Schwermetalle, und es muss frei sein von unlöslichen Stoffen jeder Art, auch von ganz indifferentem chemischen Charakter, wie z. B. Sand. Ein solches Wasserstoffsuperoxyd kann dann mit oder ohne Hilfe des luftverdünnten Raumes bis auf etwa 50 Proc. concentrirt werden. Soweit eingedampft, kann es nun entweder im Vacuum direct weiter erhitzt werden, wobei mit steigender Temperatur höher concentrirte chemisch reine Wasserstoffsuperoxydlösungen überdestilliren, oder es kann zuerst mit einem in Wasser nicht löslichen Extractionsmittel, z. B. Aether, ausgezogen werden. Der Aether wird abdestillirt und das Wasserstoffsuperoxyd, wie oben, aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei dann bei 68 mm Druck und 84 bis 85° 99proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd überdestillirt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird vornehmlich zum Bleichen von Federn (24 Stunden lang in einem ganz schwach ammoniakhaltigen Bade zu wiederholen) und von Tussahseide (welche es gar nicht angreift, während Baryumsuperoxyd derselben ihren Glanz raubt) verwendet, auch für Wolle, Elfenbein; auch für analytische Zwecke wird es vielfach gebraucht.

IV. Abschnitt.

Glas, Thonwaaren und Mörtelstoffe.

Glasfabrikation.

Geschichte. Glas ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, doch weiss man nicht, wo und wann es zuerst hergestellt wurde. Da aber der Belustempel in Aegypten, dessen Alter auf 12 000 Jahre geschätzt wird, aus gebrannten Ziegelsteinen hergestellt ist, welche dann auch mit Glasur versehen wurden, so wird die Auffindung des Glases auch nicht viel später erfolgt sein. Die Herstellung des Glases scheint dann zuerst in Aegypten vervollkommnet zu sein. So finden sich auf den Reliefs der Königsgräber von Beni-Hassan am rechten Nilufer, die unter der 18. Dynastie, also etwa 1800 Jahre v. Chr. entstanden sind, neben anderen Gewerbtreibenden auch Glasbläser in Thätigkeit. Aus dem 17. Jahrh. v. Chr. stammen eine blaue und weisse gläserne Urne, welche zeigt, dass die Aegypter schon damals die Kunst des Ueberfangens und die Anwendung des Schleifrades kannten. Sesostris liess im J. 1643 v. Chr. eine Bildsäule aus smaragdgrünem Glase giessen. Im alten Theben ist eine, der Königin Kamaka geweihte Schmuckperle mit eingeschliffenen Inschriften aus dem 15. Jahrh. v. Chr. aufgefunden. Hauptsitze der alten Glasindustrie waren Alexandria und die phönicischen Städte Sidon und Tyrus; den erforderlichen Sand lieferten namentlich die Ufer des Belus, die Soda die Natronseen bei Memphis. Im Mittelalter lieferte der Orient nur schlechtes Glas.

In Rom wird ägyptisches Glas zuerst von Cicero erwähnt; dann kommen ägyptische Glasbläser nach Rom. Hier entwickelte sich die Glasindustrie derart, dass schon zur Zeit des Nero werthvolle Kunstwerke aus den römischen Hütten hervorgingen. Als Trinkgefässe wurden schon allgemeiner geschliffene Gläser verwendet, die Wände mit kostbaren Glasmosaiken bekleidet; in Pompeji kannte man bereits Glasfenster.

Nach Plinius wurde 1 Th. Sand mit 3 Th. ägyptischer Soda und etwas Braunstein verschmolzen; ausserdem scheinen theilweise gefärbte Schlacken verwendet zu sein. Wie zahlreiche Analysen zeigen, ist aber die Zusammensetzung der alten Gläser doch im Wesentlichen dieselbe wie heute, nur enthalten sie weniger Kalk, so dass es scheint, dass dieser lediglich aus den unreinen Rohstoffen stammt. Nach Girardin enthielt ein in einem römischen Grabe bei Rouen gefundenes Glas auch wesentliche Mengen von Blei, doch meint Peligot, dass die Alten noch keinen eigentlichen Bleikrystall kannten.

Mit dem Verfall Roms verloren auch die römischen Glashütten ihre Bedeutung; die Glasbläser gingen auf Veranlassung von Constantin I. (330) namentlich nach Byzanz, wo sich die Glasindustrie mehrere Jahrhunderte zu grosser Blüthe entwickelte, bis sie nach dem Fall auch dieses Reiches nach Venedig übersiedelte. Im J. 1289 wurden die Glashütten nach Murano verlegt, wo die Glasbläserkunst sich zu hoher Vollkommenheit entwickelte.

Inzwischen entwickelte sich auch in Deutschland eine selbständige Glasindustrie. Das erzeugte Glas zeichnete sich wegen seiner Herstellung aus Holzasche als Kaliglas namentlich durch grössere Widerstandsfähigkeit dem venetianischen gegenüber aus, ohne aber damals dessen Schönheit zu erreichen. Glasmalerei und Spiegelfabrikation sind jedoch als deutsche Erfindungen hervorzuheben; erstere wurde 1389 von Deutschland nach Rom gebracht, und die anfangs kleinen Spiegel wurden im 12. Jahrhundert mit Blei-, seit dem 14. Jahrhundert mit Zinnamalgam belegt.

Immerhin war die Anwendung des Glases lange Zeit beschränkt, war es doch noch zu Luther's Zeit eine Seltenheit, dass die Fenster der Privathäuser Glasscheiben hatten [1]).

Zusammensetzung des Glases. Sehen wir zunächst von den nur mit Alkalien geschmolzenen Gläsern ab, deren Zusammensetzung meist zwischen $R_2O . 2SiO_2$ und $R_2O . 4SiO_2$ schwankt und die, von Fuchs wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, Wasserglas genannt wurden, so ist Glas ein durch Schmelzen hergestelltes Gemenge verschiedener Silicate, welches beim Abkühlen erst zähflüssig wird und dann zu einer amorphen, gewöhnlich durchsichtigen harten Masse erstarrt. Ausser den Verbindungen der Kieselsäure (die theilweise durch Borsäure ersetzt werden kann) mit Kalium oder Natrium müssen auch solche mit Calcium, Blei o. dgl. gleichzeitig vorhanden sein, um das Glas gegen Wasser u. dgl. möglichst widerstandsfähig zu machen.

Dumas meinte, Glas habe ebenso gut eine bestimmte Zusammensetzung als gewisse Mineralien, oder es sei doch ein Gemenge bestimmter Silicate; die von ihm untersuchten Gläser entsprechen dem Sättigungsverhältniss $Na_2O . CaO . 4SiO_2$. Da aber ein höherer Kieselsäuregehalt das Glas strengflüssiger und härter macht, der Kalk aber namentlich die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse bedingt, so bezeichnet Benrath als „Glas" allerdings auch Silicate, deren Sättigung der allgemeinen Formel $RO . 2SiO_2$ entspricht, hebt aber hervor, die für alle Zwecke der Glasfabrikation günstigste Zusammensetzung der Gläser (abgesehen von optischen Gläsern) liege zwischen den Grenzen $Na_2O . CaO . 6SiO_2$ und $5Na_2O . 7CaO . 36SiO_2$, wobei Na durch K, Ca durch Pb ersetzt werden kann. Daraus würden sich folgende Zusammensetzungen ergeben:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	PbO
$K_2O . CaO . 6SiO_2$	70,6	—	18,4	11,0	—
$Na_2O . CaO . 6SiO_2$	75,3	13,0	—	11,7	—
$K_2O . PbO . 6SiO_2$	53,2	—	13,9	—	32,9
$5K_2O . 7CaO . 36SiO_2$	71,5	—	15,6	12,9	—
$5Na_2O . 7CaO . 36SiO_2$	75,5	10,8	—	13,7	—
$5K_2O . 7PbO . 36SiO_2$	51,6	—	11,2	—	37,2

Zusammensetzung von im Handel vorkommenden Gläsern.

Natrongläser	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SO_3
Fensterglas von Saarbrücken	71,27	12,50	—	14,13	—	1,44	—	—	0,21
Desgl. von Witten	72,25	13,02	—	13,40	—	1,23		—	0,12
Desgl. von Stollberg	72,42	12,71	—	13,81	—	0,93		—	0,14
Glaskolben v. Stender, Gr. Rüden	73,79	13,94	0,60	8,61	0,12	0,68	0,58	0,32	—
Spiegelglas von Münsterbusch	72,31	11,42	—	14,96	—	—	0,81	—	—
Russisches halbweisses Hohlglas	74,00	17,44	—	7,35	—	0,21	0,20	0,80	—
Desgl.	69,99	17,96	—	9,90	—	0,39	1,11	0,65	—
Venetianisches Fensterglas	68,60	8,10	6,90	11,90	2,10	1,20	0,30	—	—
Weisses Glas von Bagneaux	72,0	17,0	—	6,4	—	1,1	2,6	—	—
Französisches Arzneiglas	62,0	16,4	—	15,6	2,2	0,7	2,4	—	—
Englisches Spiegelglas	77,36	13,06	3,02	5,31	—	0,92	Spur	—	—
Desgl.	78,69	11,63	1,34	6,10	—	Spur	2,68	—	—
Amerikanisches Pressglas	75,00	18,62	—	5,18	0,52	0,19	0,11	0,38	—

1) Mathesius schreibt 1562: „Lasst es auch dankens werdt seyn, dass man auch fenster mit glas für wind und kelt also verwaret, das dennoch die liebe Sonne und das taglicht dadurch in unsere stube und camin scheinen können, wenn man die Glasscheyben in ein bley setzet, und fein darneben so genau aufzwicket das sie wasser halten, oder wenn man auch tafelglasrauten, fischschuppen und quartirfenster macht". Vgl. auch namentlich: Agricola: De re metallica 1542 und Kunkel: Ars vitriaria 1689.

Kaligläser	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
Weisses Glas aus Venedig . . .	68,6	6,9	8,1	11,0	2,1	0,2	1,2	0,1
Desgl. von Neuwelt in Böhmen .	71,7	12,7	2,5	10,3	—	0,3	0,4	0,2
Böhmisches Glasrohr	73,13	11,49	3,07	10,43	0,26	0,13	0,30	0,46
Desgl.	71,6	11,0	—	10,0	2,3	3,9	2,2	0,2
Böhmisches Spiegelglas	67,7	21,0	—	9,9	—	—	1,4	—
Böhmisches Glas, mittel	76,0	15,0	—	8,0	—	—	1,0	—

Bleigläser	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
Krystallglas von Bonèche . . .	56,0	6,6	—	—	34,4	—	1,0	—
Desgl. aus London zu chemischen Apparaten	59,2	9,0	—	—	28,2	0,4	—	1,0
Französischer Lampencylinder .	48,1	12,5	—	0,6	38,0	0,5	—	—
Flint von Guinaud	42,5	11,7	—	0,5	43,5	—	1,8	As_2O_5 Spur
Desgl. von Waldstein bei Wien .	75,24	12,51	—	1,48	10,48	Spur	Spur	—
Französisches Pressglas	50,18	11,62	—	—	38,11	Spur	0,14	Spur
Englisches Pressglas	61,27	7,07	7,55	1,05	22,36	—	0,86	—

Nach Zulkowski (J. 1899) muss Glas ein wahres Doppelsilicat sein und nicht ein Gemenge von Alkali- und Kalksilicat, so dass dem Doppelsilicate die Constitutionsformel

$$\overset{II}{M}(O.SiO.O.SiO.O.SiO.O\overset{I}{M})_2$$

beigelegt werden kann. Durch den Eintritt des zweiwerthigen Metalles muss eine Bindung zweier Polykieselsäuren stattfinden und in dieser Constitution dürfte vielleicht zum Theil die Widerstandsfähigkeit eines solchen Silicates gegen lösende Einflüsse gelegen sein. Einem Silicate, welches die Basen M_2O und MO enthält, würde demnach nach der allgemeinen Formel

$$Si_nO_{2n-1}\left\langle\begin{matrix}\overset{I}{O}M\ \overset{I}{M}O\\ \overset{II}{O.M.O}\end{matrix}\right\rangle Si_nO_{2n-1}$$

constituirt sein müssen. Wollte man also ein Musterglas aus Quarzsand, kohlensaurem Kalk und Soda herstellen, so müsste man die Materialien in dem Verhältnisse

$$6SiO_2 : CaCO_3 : (1 + x)Na_2CO_3$$

anwenden, wo x den Alkaliverlust beim Schmelzen repräsentirt.

Schott hat eine Reihe Schmelzversuche gemacht, die ihm Gläser folgender Zusammensetzung ergaben:

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.
SiO_2 . .	2	50,4	3	60,4	4	67,0	5	71,8	6	75,3	3	50,0	4	57,1	5	62,4
CaO . .	1	23,6	1	18,8	1	15,6	1	13,4	1	11,7	1	15,6	1	13,3	1	12,6
Na_2O .	1	26,0	1	20,8	1	17,4	1	14,8	1	13,0	2	34,4	2	29,6	2	26,0

Das Glas I entglaste beim langsamen Erkalten völlig, II grösstentheils und III, welches der Dumas'schen Formel entspricht, wenig. Dagegen war IV, welches der Formel $Na_2O . CaO . 5 SiO_2$ entspricht, sehr gut. Die Probe V konnte nur sehr schwer zum Schmelzen gebracht werden, VI war zur Hälfte entglast, VII und VIII waren wieder scheinbar gut, würden aber wohl nur wenig widerstandsfähig gewesen sein. Schott glaubt, dass sich für sämmtliche Gläser des täglichen Gebrauches keine einheitliche Normalformel aufstellen lasse. Während Fensterglas der obigen Formel $Na_2O . CaO . 5 SiO_2$ entsprechen könne, müsse Spiegelglas mehr Kieselsäure, aber weniger Kalk, Hohlglas dagegen mehr Kalk enthalten.

Weber (J. 1879) gibt folgende Analysen bewährter Gläser:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O	$SiO_2 : CaO : Na_2O$
71,23	1,70	16,39	0,20	—	—	10,78	4,0 : 1 : 0,6
71,03	2,98	15,62	0,15	—	—	10,76	4,2 : 1 : 0,6
71,92	0,85	13,65	0,16	—	—	13,42	4,8 : 1 : 0,88
73,35	0,73	11,91	0,71	—	—	13,12	5,3 : 1 : 0,9
72,68	1,06	12,76	0,26	—	—	13,24	5,2 : 1 : 0,9
72,66	0,95	15,20	0,25	—	—	10,94	4,4 : 1 : 0,6
70,58	1,01	16,07	0,80	—	—	11,77	3,8 : 1 : 0,6
74,58	1,23	5,57	0,14	0,34	17,90	—	12,5 : 1 : 2
75,81	1,01	7,38	0,10	—	11,39	4,84	9,6 : 1 : 1,5
72,13	1,41	11,51	—	—	5,66	10,06	5,8 : 1 : 1
75,23	2,12	8,00	0,03	—	6,38	8,84	8,8 : 1 : 1,5
70,07	1,02	12,13	0,32	—	15,03	2,00	5,2 : 1 : 0,85
53,70	1,12	0,17	—	37,02	7,36	0,70	5,3 : 1 : 0,5
53,70	1,07	0,59	—	34,91	9,12	0,30	5,3 : 1 : 0,6
52,41	0,96	0,77	—	35,24	10,37	0,08	5,1 : 1 : 0,64
45,24	0,82	0,36	—	47,06	6,80	—	3,5 : 1 : 0,33

Weber (J. 1885 u. 1891) zeigte, dass Reinheit der Alkalien und völlige Durchschmelzung die Grundbedingung eines guten Thermometerglases sind (vgl. S. 3); bewährt haben sich Gläser folgender proc. Zusammensetzung:

	Natrongläser		Kaligläser	
Kieselsäure	72,09	70,04	65,00	65,04
Thonerde	1,45	2,42	2,04	0,93
Kalk	11,20	8,20	13,58	13,67
Kali	1,88	1,63	19,51	19,45
Natron	13,41	15,32	0,07	0,00

Glas löst im feurig-flüssigen Zustande Metalle (Gold, Kupfer, Silber, Blei), Oxyde (SnO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_3O_4, Mn_3O_4, SiO_2, CaO) und Salze (Calciumphosphat, Fluoraluminium, Natriumsulfat), bildet beim raschen Erstarren damit eine gleichartige amorphe Masse, während beim langsamen Abkühlen ein Theil der gelösten Stoffe amorph oder in Krystallen ausscheidet (z. B. Kupfer, SnO_2, Cr_2O_3). Das nur mit Alkali geschmolzene Glas entspricht derselben Sättigung; dasselbe löst in hohen Temperaturen bis zu 84 Proc. überschüssige SiO_2, die sich aber beim langsamen Erkalten wieder ausscheidet.

Calcium kann durch Magnesium im Glase ersetzt werden. Die Gläser sind leichtflüssig, entglasen aber leicht.

Während dem Glassatze schon mehrfach Baryum- und Strontiumverbindungen zugesetzt wurden, hat Benrath gezeigt, dass man zwar scheinbar auch das Alkali durch Baryt ersetzen kann, wie die folgenden Analysen dreier Glasproben zeigen, von denen III nach Peligot in St. Gobin hergestellt war:

	I	II	III
SiO_2	44,93	54,69	46,5
CaO	6,61	17,06	6,3
BaO	44,98	24,51	47,2
Al_2O_3, Fe_2O_3	3,48	3,74	—

dass aber diese, kaum der Sättigung $RO . 2 SiO_2$ entsprechenden Gläser selbst von verdünnten Mineralsäuren stark angegriffen werden. Dagegen war das folgende Glas gut, dessen Analyse unter I mitgetheilt ist und dessen Zusammensetzung nahezu dem Aequivalentverhältnisse $Na_2O . CaO . BaO . 9 SiO_2$ entspricht:

	I	II
SiO_2	65,14	74,19
Na_2O	9,37	17,02
CaO	5,29	2,88
PbO	—	0,86
BaO	17,18	5,16
$Al_2O_3 . Fe_2O_3$	2,57	0,56
SO_3	0,45	0,28

Unter II ist die Analyse eines englischen Pressglases angegeben, dessen spec. Gewicht 2,524 ist; in Mastricht wird mittels Witherit ein Baryt-Bleiglas hergestellt, welches der Formel $4 K_2O . 2 BaO . 3 CaO . 3 PbO . 36 SiO_2$ entspricht. Man kann Glasgemengen kohlensauren Baryt in den verschiedensten Mengen zusetzen, je mehr dies geschieht, desto ähnlicher wird das Glas dem Bleiglas, aber auch desto weniger widerstandsfähig wird es gegen saure oder ätzende Chemikalien, weshalb es sich wenig zur Anfertigung von Laboratoriumgläsern, sondern hauptsächlich für Luxusartikel und für optische Gläser, seines kräftigen Lichtbrechungsvermögens halber, eignet. (J. 1895.)

Andererseits hat man das Calcium theilweise durch Zink ersetzt; bewährt hat sich das Zinkglas von Schott (S. 3). — Alkalifreies Glas aus Jena enthält nur Baryum, Zink, Aluminium, dann Kieselsäure und Borsäure. (J. 1894.) Es überrascht im Gebläse durch die ausnehmend schwache Färbung; es ist glatt biegsam, allerdings schwerer schmelzbar als mittlere Glassorten. Seine Dichte ist 2,85. Die beiden, etwas verschiedenen Proben sind nach Aequivalent-Procenten zusammengesetzt genähert aus

	BaO	ZnO	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
Glas I	12	4,6	3,3	15	65
„ II	12	3,7	3,7	13	68

Bemerkenswerth sind die Versuche von Lamy, Thallium in das Glas einzuführen; es gelang ein Glas von 5,625 spec. Gew. und 1,965 Brechungsindex zu erhalten.

Das aus unreinen Stoffen hergestellte Flaschenglas kann wegen seines hohen Gehaltes an Thonerde und Eisenoxyd der Normalformel natürlich nur annähernd entsprechen, wie auch die Zusammensetzung guter Flaschen zeigt. Uebersteigt aber der Gehalt an Thonerde, Kalk und Alkalien ein gewisses Maass, so werden die Gläser minder widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren und somit unbrauchbar (vgl. J. 1884, 616 u. 627; 1885, 566). Folgende Analysen (siehe Seite 692) von solchen Gläsern, die sich beim Gebrauch schlecht bewährt haben, lassen in der That erkennen, dass das Verhältniss der Bestandtheile des Glases keinen allzu grossen Spielraum gestattet.

Kalk-Thonerdeglas. Schon Pelouze (J. 1867) hat die Herstellung eines Thonerdeglases versucht; dann empfahl Korschelt die Herstellung eines weissen Glases aus Thonerde, Kieselsäure und Kalk. Das Gemenge soll so gewählt werden, dass der Glassatz aus 55 bis 67 Th. Kieselsäure, 10 bis 18 Proc. Thonerde und 35 bis 15 Th. Kalk besteht. Ein Gemenge von 100 Th. Meissener Porzellanerde und 41 Th. gebranntem Kalke würde z. B. enthalten: 55,2 Proc. Kieselsäure, 14,2 Proc. Thonerde und 30,6 Proc. Kalk. Der Kalk des Satzes kann ganz oder theilweise durch Magnesia oder Baryt vertreten werden; Magnesia macht den Satz schwerer schmelzbar (J. 1883, 592; 1888, 780; 1889, 789).

Phosphorglas aus geschmolzenem phosphorsaurem Calcium hergestellt, wird für solche Gefässe empfohlen, welche mit Fluorwasserstoff in Berührung kommen (vgl. J. 1877, 504).

Löslichkeit des Glases. Während noch Boyle (1664) und Margraf meinten, aus reinem Wasser entstehe bei fortgesetzter Destillation Erde, wussten schon Kunkel (1744), Lavoisier (1770) und Scheele, dass das Glas vom Wasser mehr oder weniger gelöst wird. Alkalireiche Gläser werden an der Luft feucht, ver-

Analysen von Flaschenglas.

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SO_3
Gute Weinflasche von Souvigny	60,0	3,1	—	22,3	—	4,0	8,0	1,2	—
Gute Champagnerflasche	58,4	9,9	1,8	18,6	—	8,9	2,1	—	—
Flaschenglas von Follembray	61,35	2,80	2,01	24,66	—	5,51	3,67	—	—
Desgl. von Montplaisir	66,04	2,83	2,82	22,88	—	2,78	2,65	—	—
Französische Flasche, die von Wein angegriffen wurde	52,4	—	4,4	32,1	—	6,0	5,1	—	—
Eine desgl. englische	49,00	7,25	2,0	24,75	2,00	10,0	4,1	Spur	—
Englische Weinflasche gut	59,00	10,00	1,7	19,90	0,50	7,0	1,2	—	—
Wasserstandsglas, schlecht	69,55	13,61	0,41	15,09	0,42	0,33	0,42	—	—
Dasselbe von Wasser angegriffen	70,12	13,01	0,42	14,94	0,38	0,39	0,37	—	—
Wasserstandsglas, zerfressen	72,63	14,86	—	9,92	—	2,07		—	Spur
Blinde Glasscheibe	69,37	21,11	—	7,54	—	1,55		—	0,40
Undurchsichtiges Glas	73,64	16,54	—	7,85	—	1,59		—	0,38
Opalisirendes Spiegelglas	73,70	17,18	—	6,53	—	1,89		—	0,70
Fleckiges Fensterglas	66,47	5,61	18,79	5,60	—	3,10		—	—

lieren allmählich ihren Glanz und werden blind; zuweilen zeigen sie dabei ein Irisiren der Oberfläche. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn Glas längere Zeit im Wasser oder feuchten Boden gelegen hat; das Wasser entzieht dem Glase namentlich die Alkalien, die Oberfläche verliert ihre Festigkeit und blättert ab.

Benrath digerirte 16 Th. Glaspulver 3 Tage mit Wasser und erhielt in der Lösung 0,193 Th. folgender Lösung:

	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	SO_3	CO_2 u. Verl.
Verwendetes Glas	76,27	6,09	16,38	0,63	Spur	—
Lösungsrückstand	28,43	—	47,39	—	0,18	24,00

Emmerling zeigte, dass der Gewichtsverlust eines Glasgefässes durch Flüssigkeiten abhängig ist von der Zeit des Kochens, von der Grösse der benetzten Fläche, von dem Zustande derselben, von der Zusammensetzung des Glases und von der Natur und der Concentration der Lösung (J. 1889, 796). Kreusler machte auf die Fehlerquellen bei Analysen aufmerksam, welche durch die alkalische Reaction des Glases veranlasst werden können (J. 1884, 627). Um das Verhalten der verschiedenen Glassorten gegen Wasser festzustellen, wurden Glasröhren im Halse kleiner, mit etwa 50 cc Wasser beschickter Kochflaschen so befestigt, dass sie beim Kochen des Wassers als Rückflusskühler wirkten. Der Kölbcheninhalt wurde dann titrirt und das Resultat auf Stickstoff (bei Ammoniakbestimmungen) und Aetzkali berechnet. Auf 100 qc Angriffsfläche ergaben sich stündlich für:

Thüringer Glas 1	24,0 mg Stickstoff
Desgleichen 2	3,2
Leicht schmelzbares Kaliglas	0,5

Nach den Versuchen von Stass halten sich im Allgemeinen die kieselsäurereichen und thonerdefreien Gläser am besten; vollständig widerstand ein Glas den Angriffen von Säuren und verdünnten Alkalien von folgender Zusammensetzung:

SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO
77,0	7,7	5,0	10,3

Die Anforderungen, welchen ein für chemische Zwecke bestimmtes Glas genügen muss, wurden besonders von Weber, Mylius, Förster und Kohlrausch fest-

gestellt[1]). Förster zeigt, dass durch Einwirkung von gespanntem Wasserdampf Hydratation des Glases besonders der Alkalisilicate stattfindet, wodurch diese für kaltes Wasser leicht löslich werden. Nach seinen Versuchen wirken Lösungen caustischer Alkalien auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen. Natronlauge wirkt am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und schliesslich Ammoniak und Barytwasser. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von caustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat.

Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst. Von den Salzen greifen diejenigen stärker als Wasser an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Der Angriff des Glases durch wässerige Säurelösungen ist nicht wesentlich abhängig von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Concentration der Säuren. Der Angriff auf Glas erfolgt nur durch das in ihnen enthaltene Wasser; die Mitwirkung der gelösten Säuren besteht nur darin, das in die Lösung übergehende Alkali zu neutralisiren. Wässerige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser. Sehr kalkreiche Gläser sowie bleireichere Flintgläser erfahren durch wässerige Säurelösungen einen sehr starken Angriff, welcher abhängig ist von der Art und Concentration der Säurelösungen. Auf gewöhnliche Kalkgläser wirkt siedende Schwefelsäure schwächer ein als siedendes Wasser. Schwefelsäuredämpfe greifen bei hoher Temperatur das Glas stark an, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen und bewirken eine tiefgreifende Veränderung der Glasoberfläche.

Entglasen. Schon i. J. 1727 machte Reaumur die Beobachtung, dass Glas, längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt, bei der es erweicht, aber nicht schmilzt, matt, trüb, ja undurchsichtig und milchweiss wird. Dumas und Peligot meinen, dass aus dem Glase bestimmte Silicate auskrystallisiren, der Rest gleichsam als Mutterlauge zurückbleibt. Benrath findet, dass das entglaste Glas durchweg eine Steigerung des Kieselsäuregehaltes zeigt, dass aber die Entglasung grösstentheils durch Ausscheidung von krystallisirter SiO_2 und feldspathartiger Krystalle geschehe. Nach Hussack und Schumacher (J. 1888) bestanden die in entglastem Glase ausgeschiedenen Krystalle aus monoklinem Wollastonit, so dass sich monoklines Kalksilicat, $CaSiO_3$, leicht aus Gläsern bei einem gewissen Grade der Sättigung ausscheidet; erst bei fortgesetzter

1) J. 1888, 779; 1889, 530 u. 791; 1891, 761 u. 770; 1892, 626; 1893, 677; 1894, 735.

Sättigung des Glases erscheint neben dem monoklinen auch das hexagonale Kalksilicat, möglicherweise liesse sich bei noch weiterer Sättigung letzteres allein zur Ausscheidung bringen. Das Kalksilicat, $CaSiO_3$, für sich allein geschmolzen erstarrt immer in hexagonaler Form, es lässt sich in Wollastonitform auf schmelzflüssigem Wege, ohne Gegenwart von Wasserdämpfen oder irgend welchen Aenderungen der Abkühlungsweise, aus Gläsern zur Ausscheidung bringen, worauf ja auch schon das Vorkommen des Wollastonits in den Hochofenschlacken hinwies. — Beim Entleeren Siemens'scher Glaswannen fanden sich bis 10 cm dicke Sphärolithe, welche in Vergleich mit dem Glase folgende Zusammensetzung zeigten:

	Glas	Sphärolithe
SiO_2	63,240	61,000
Al_2O_3	9,845	16,795
Fe_2O_3	4,175	6,700
MnO	10,485	3,610
CaO	4,470	3,880
MgO	0,305	—
K_2O	0,965	0,745
Na_2O	5,160	7,620

Schott findet, dass kieselsäurereiche Gläser schwer entglasen, leicht aber die viel kalk- und thonerdehaltigen; beim Entglasen scheidet sich kieselsaures Calcium und Thonerde aus. Clemandot meint, dass jeder überschüssig zugesetzte Bestandtheil das Glas zum Entglasen bringe, Kieselsäure sowohl als Kalk, Blei und Alkali. Da ferner die vom Glase ($2RO . 5SiO_2$) im feuerflüssigen Zustande gelösten Metalle, Oxyde und Salze beim langsamen Abkühlen als solche (theilweise auch wohl als Silicate) auskrystallisiren, so kann die Entglasung durch die verschiedensten Stoffe bewirkt werden.

Farbige Gläser. Bekanntlich werden Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse zuweilen schön roth gefärbt. Ueberzieht man Glas mit einem Gemisch von Kupferoxyd und einem Bindemittel und glüht, so nimmt das Glas Kupfer auf, bleibt aber farblos; wird es nun im Wasserstoff oder einem anderen reducirenden Gase geglüht, so färbt es sich schön roth. Schöner als durch dieses sog. Lasurverfahren ist der durch Schmelzen erhaltene Kupferrubin. Wird Glas z. B. mit 1 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, so erhält man nach Zusatz von 1,5 Proc. Hammerschlag oder 2 Proc. Zinn ein nach raschem Erkalten farbloses oder doch nur grünlich gefärbtes Glas, welches dann aber beim Erhitzen auf die Temperatur der Erweichung plötzlich hochroth wird. Der so erhaltene Kupferrubin enthält 0,42 bis 0,66 Proc. Kupfer. Bei steigendem Kupferzusatz nimmt Glas höchstens 6,75 Proc. Kupfer auf, wird dann aber undurchsichtig. — Schubarth und Rose meinen, dass das Kupfer als Oxydul, Pettenkofer als Silicat, Wöhler und Knapp, dass es metallisch im Glase enthalten sei und dass Kupfer sich wie Gold nur in hohen Temperaturen im Glase löse. Beim Erwärmen des rasch gekühlten Kupferglases gehe das gelöste farblose Kupfer in die färbende Abart über, die geringe Temperatur gestatte aber nicht, dass sich dieselbe krystallinisch ausscheidet. Bei mässiger Erweichung scheide sich Kupfer in sehr kleinen zahlreichen krystallinischen Körnern aus und bilde den meist hochrothen, emailartigen Hämatinon, bei höherer Temperatur entsteht Aventurin. (Vgl. S. 719.)

Hämatinon (Porporino oder Porpora) und Aventurin von Salviati und Kupferrubin unbekannter Herkunft hatten nach Poda (J. 1897) folgende proc. Zusammensetzung:

	Kupferrubin	Aventurin	Porpora
Kieselsäure	64,80	64,52	35,80
Kupferoxydul	1,63	—	7,89
Kupfer	—	4,90	—
Zinnoxydul	2,16	—	—
Eisenoxydul	0,44	0,68	1,29
Thonerde		2,16	0,89
Manganoxydul	1,91	0,23	1,50
Bleioxyd	10,71	3,07	39,06
Kalk	1,52	8,74	4,31
Magnesia	0,06	1,57	Spur
Kaliumoxyd	9,11	4,46	2,60
Natriumoxyd	5,13	10,22	6,31
Borsäure und Verlust	2,53	—	—

Wenn man von dem Kupfer, Eisen, Mangan und allen solchen Bestandtheilen absieht, die nur als zufällige Begleiter anzusehen sind, so würde die Zusammensetzung der Grundmassen folgenden Formeln entsprechen:

	SiO_2	PbO	CaO	K_2O	Na_2O
für Kupferrubin	10	0,45	—	0,9	0,4
„ Aventurin	10	0,13	1,67	0,44	0,15
„ Porpora	10	2,96	1,3	0,46	0,17

Das Aussehen der Einschlüsse der Porpora deutet nach Zulkowski (J. 1897) unverkennbar auf Kupferoxydul und die Färbung des Kupferrubins dürfte kaum von etwas anderem herrühren. Diese Annahme findet eine weitere Stütze in dem Verhalten des Glases oder glasartiger Producte im feurigen Flusse gegen gewisse fremdartige Zusätze. Man kann sich denken, dass nicht nur Kupferoxydul, sondern selbst Kupfer unter Mitwirkung des gebundenen Sauerstoffes der Schmelzmaterialien von einer gebildeten Verbindung der Schmelze anfänglich chemisch gebunden wird. Nach Analogie der Kupferoxydul- oder Cuprosalze ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung ungefärbt ist, also auch ein farbloses Glas erhalten wird, wenn dasselbe rasch abgekühlt wird. Sobald aber diese Glasmasse zur beginnenden Erweichung erhitzt wird, ist es wieder wahrscheinlich, dass aus der losen Verbindung das Kupferoxydul heraustritt, aber gelöst bleibt und das durchsichtige rothe Rubinglas bildet. Und wenn schliesslich durch längeres Erhitzen die Verminderung der inneren Reibung anhält, so wird sich das gelöste Kupferoxydul ausscheiden unter Bildung krystallinischer Einschlüsse, eine Erscheinung, welche der Entglasung vollkommen analog ist. Eine Erklärung der Bildung von Aventurin begegnet weniger Schwierigkeiten, denn es ist begreiflich, dass stärker reducirende Einflüsse aus der vom Glase aufgenommenen Kupferverbindung das Metall ausscheiden müssen.

Die Herstellung des Goldrubinglases kannte schon Neri (1612), aber erst Kunkel scheint dieselbe völlig beherrscht zu haben. Man setzte dem Glase Goldpurpur (S. 643) zu. Während Bontemps und Knaffl die Goldfärbung durch physikalische Veränderungen zu erklären suchen, nimmt Splittgerber ein rubinfarbiges Goldoxyd, Rose Goldoxydul, Schubarth eine Färbung durch metallisches Gold an. Nach den Versuchen von Müller und Knapp löst Glas nur geringe Mengen metallisches Gold; zur gleichmässig schönen Färbung von 1 k Bleiglas genügen 20 mg Gold, die übrigen Gläser sind schwieriger zum Anlaufen zu bringen. Das metallische Gold befindet sich im rasch gekühlten Glase im farblosen Zustande, geht dann aber beim Anlaufen in die färbende Abart über (vgl. J. 1885, 570).

Glas mit einem Gemisch von feinem Silberoxyd oder Chlorsilber mit Thon und Wasser überzogen und in einer Muffel erhitzt wird durch Aufnahme von Silber schön gelb. Auch metallisches Silber wird vom Glase gelöst und gibt eine schön gelbe bis orange Färbung; 100 g Glas nehmen je nach der Tiefe der Färbung 8 bis 92 mg metallisches Silber auf. Auch beim Schmelzen von Chlorsilber in Glasröhren bildet sich gelbes Glas. Weniger schön als die durch dieses Lasiren sind die durch Schmelzen des Glases mit Silber erhaltenen Farben. Nach Zsigmondy (J. 1897) ist in den Lüstergläsern das Silber in oxydirtem Zustande gelöst (J. 1895). Er zeigt, dass

das Silber nur in oxydirtem Zustande leicht von der Glassubstanz aufgenommen werden kann. Ferner, dass beim gewöhnlichen Verfahren des Lasirens das aus dem Silberoxyd vorübergehend reducirte Metall allmählich bei höherer Temperatur wieder oxydirt werden muss und als Oxyd in das Innere des Glases dringt. Dort erst wird es, je nach der Beschaffenheit des Glases, im Innern desselben mehr oder weniger reducirt und färbt dann das Glas dementsprechend mehr oder weniger kräftig. Es ist daher die Angabe, dass die Silberpräparate beim Lasiren nicht als solche, sondern als metallisches Silber, als färbende Molecüle, die besonders leicht in das Glas gehen sollen, in das Glas eindringen, nicht richtig. Es geht das Silber leicht als Oxyd in das Innere der Glassubstanz über, nicht jedoch, oder nur äusserst schwierig, als Metall. Darin gleicht es dem Blei, Kupfer und anderen Metallen (J. 1894, 744).

Pelouze erhielt beim Zusammenschmelzen von 250 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Marmor und 40 Th. Kaliumbichromat ein sehr schönes Glas, welches mit glänzenden grünen Krystallflitterchen von Chromoxyd angefüllt war, das er daher Chromaventurin nannte.

Mangan wurde bereits im Alterthum im Braunstein als Entfärbungsmittel dem Glase zugesetzt; in grösserer Menge färbt es das Glas weinroth bis violett, in grossen Mengen schwarz (J. 1887, 801). Die mit Braunstein entfärbten Gläser haben die unangenehme Eigenschaft, dass sie am Sonnenlicht bisweilen violett bis roth werden. Nach Gaffield zeigen nur die Kaligläser diese Färbung; die manganhaltigen Natrongläser werden nur gelb. Bontemps glaubt, am Licht oxydire sich zunächst das Eisen und färbe das Glas gelb, dann werde auch das Mangan oxydirt, so dass nun die violette Färbung überwiegt. Wird dieses Glas auf Rothglut erwärmt, so wird es wieder farblos.

Durch Kobaltoxydul blau gefärbtes Glas wurde bereits in Aegypten hergestellt. Kaliglas wird durch Kobalt rein und intensiv blau, Natronglas blauviolett. Uran färbt das Glas grün oder grünlichgelb [1]). Eisen gibt die verschiedensten Farben; Méne nimmt für diese Färbungen folgende Oxydationsstufen des Eisens an: Schwarz $6FeO.Fe_2O_3$, Blau $3FeO,2Fe_2O_3$, Grün $FeO.Fe_2O_3$, Gelb $2FeO.3Fe_2O_3$, Orangeroth $FeO.3Fe_2O_3$ und für Purpurroth Fe_2O_3 (J. 1884, 614).

Nach früheren Angaben sollte Glas durch Kohle gelb bis schwarz gefärbt werden. Pelouze fand, dass beim Zusammenschmelzen von 250 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Kreide und 2 Th. Kohle ein gelbes Glas erhalten wurde, wenn gewöhnliche sulfathaltige Soda verwendet wurde. Die Gelbfärbung des Glases ist durch Reduction der in jedem Glase vorhandenen Sulfate zu Sulfiden bedingt (vgl. S. 707). Alkalipolysulfurete geben schön rothe Gläser (S. 719). Mit Schwefel gelb gefärbtes Glas, neuerdings Topasglas genannt, eignet sich besonders gut für lichtempfindliche Stoffe. — Selen färbt das Glas nach Pelouze (J. 1882) orangeroth. Neuerdings wird Glas durch Zusatz von Selen rosenroth, mit Selen und Schwefelcadmium orangeroth gefärbt (J. 1892, 632; 1894, 740). — Silicium färbt grüngelb (J. 1889, 789).

Venetianische Mosaikgläser untersuchte Schwarz (J. 1885 u. 1887). Dieselben hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

1) Uranglas wird oft da angewendet, wo die chemisch wirkenden Lichtstrahlen zurückgehalten werden sollen. Es wird nun auf die fluorescirenden Eigenschaften des hellgrünen Uranglases hingewiesen. Da fluorescirende Stoffe die chemischen Strahlen in leuchtende verwandeln, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Gebrauchswerth des gelben Uranglases nicht nur auf den optischen Eigenschaften der gelben Farben beruht, sondern dass demselben auch eine umwandelnde Kraft innewohnt.

	Chromgelb	Grau	Carmin	Zinnober	Blau	Purpur	Orange	Blau	Violett	Purpur	Carmin-Schwarz
SiO_2 . . .	51,74	48,80	46,95	52,68	62,48	58,00	29,20	57,20	52,08	52,40	52,20
Sb_2O_5 . . .	7,91	13,47	1,42	—	—	5,47	4,00	3,55	3,15	5,26	5,89
As_2O_5 . . .	—	—	9,96	7,84	—	2,33	1,95	0,66	4,29	2,35	0,56
PbO . . .	19,94	9,99	18,98	16,52	9,86	6,74	56,45	5,95	9,53	4,04	5,37
Cu_2O . . .	—	—	—	—	—	—	—	2,25	0,22	—	—
CuO . . .	—	—	—	—	—	—	—	(2,51)	—	0,10	0,31
CoO . . .	—	—	—	—	0,20	—	—	0,51	0,09	0,15	0,36
FeO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3 . . .	0,70	0,70	0,63	0,30	1,49	0,60	2,02	0,90	0,76	1,60	1,55
MnO . . .	0,42	—	—	—	—	—	—	4,49	—	—	—
Mn_2O_3 . .	—	—	0,15	0,15	—	Spur	2,91	(5,02)	5,28	11,50	11,45
CaO . . .	4,42	11,85	3,80	4,50	2,99	5,20	1,50	7,64	4,97	7,61	7,30
MgO . . .	0,91	1,45	1,40	0,81	—	0,38	0,36	1,12	0,86	0,86	1,98
Ka_2O . . .	2,26	—	9,99	10,15	7,85	9,96	1,41	5,26	9,59	1,41	4,90
Na_2O . . .	12,83	13,12	5,43	4,69	13,75	9,29	—	9,39	8,57	11,89	8,54
Au	—	—	Spur	—	—	0,10	—	—	—	—	—
Bo_2O_3 u. Verl.	—	—	1,29	2,40	—	1,93	—	—	—	—	—

Physikalische Eigenschaften des Glases. Das Glas ist so völlig undurchlässig, dass es nach Quinke selbst bei einem Druck von 40 bis 126 Atm. innerhalb 17 Jahren keine wägbaren Mengen Kohlensäure oder Wasserstoff hindurchlässt. — Das spec. Gewicht der Alkali-Kalkgläser schwankt im Allgemeinen zwischen 2,4 bis 2,6; der Alkali-Bleigläser von 3,0 bis 3,8 und steigt für Thalliumgläser bis 5,625. Durch Kühlen wird das spec. Gew. vergrössert; so hatte Flintglas nach Riche nach dem Kühlen 3,610 und nach dem Abschrecken 3,598. Die lineare Ausdehnung des Glases beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt meist 0,0007 bis 0,0009; sie ändert sich aber nach Schott (J. 1891) mit der Zusammensetzung (vgl. S. 715).

Das Lichtbrechungsvermögen der Gläser scheint bei starkem Kieselsäure- und Thonerdegehalt abzunehmen, steigt aber ganz bedeutend bei wachsendem Bleigehalt.

Das Glas ist ein schlechter Leiter für Elektricität; alkalireiche und daher hygroskopische Gläser sind weniger gute Isolatoren.

Auf das Wärmeleitungsvermögen des Glases haben nach Paalhorn (J. 1894) Kalk und Kieselsäure den günstigsten Einfluss; am geringsten ist die Leitfähigkeit von Kali und Bleioxyd. — Nach Zsigmondy (J. 1893) lässt farbloses Tafelglas etwa 60 Proc. der strahlenden Wärme hindurch; die Lasurgläser sind trotz ihrer intensiven Färbung sehr diatherman, so dass die Absorption des Farbstoffes sich hauptsächlich auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt, in welchem ja nur ein kleiner Theil der gesammten ausgestrahlten Wärmemenge sich vorfindet; dieses ist beachtenswerth, weil man gewöhnlich Silber und Kupfer als den färbenden Bestandtheil dieser Gläser ansieht. Etwas stärker absorbiren die heller gefärbten Kupferoxyd- und Chromoxydgläser; sehr wenig durchlässig ist tief gefärbtes Chromoxydglas, undurchlässig die Eisenoxydulgläser. Sehr durchlässig ist Spathglas.

Die specifischen Wärmen der Gläser schwanken nach Winkelmann (J. 1893) zwischen 0,2318 bis 0,0817, und zwar haben jene Gläser, deren Bestandtheilen die kleineren Atomgewichte zukommen, die grössere specifische Wärme und umgekehrt.

In Folge der schlechten Wärmeleitung zerspringt Glas bekanntlich leicht beim raschen Abkühlen und Erhitzen, besonders wenn es bei der Herstellung schlecht gekühlt war. Wird hierbei zu rasch gekühlt, so erstarren die äusseren Schichten bereits wenn die innere Glasmasse noch glühend und weich ist, so dass beim weiteren Erstarren Spannkräfte auftreten, die das Glas beim geringsten Anlass, oft sogar scheinbar ohne äussere Veranlassung zertrümmern, wie dieses namentlich die sog. Glasthränen, durch kaltes Wasser plötzlich abgekühlte Glastropfen zeigen. Aehnlich verhalten sich die Bologneser Flaschen, dickwandige rasch abgekühlte kleine Glaskolben, welche beim Ritzen mit einem Sandkorn leicht zerspringen.

Glas ist nur in feinen Fäden biegsam, so dass es sich selbst verfilzen lässt; in grösseren Stücken ist es sehr spröde. Gegen ruhigen Druck ist Glas ziemlich widerstandsfähig; Glasröhren halten einen inneren Druck von 120 Atm. aus. Nach anderen Versuchen ist die Zer-

drückungsfestigkeit des Flintglases etwa 1700 k, die Zerreissungsfestigkeit desselben etwa 180 k, des Flaschenglases 200 k. Ein kleines Glas von 1 mm Glasdicke hielt nach Cailletet einen äusseren Druck von 460 Atm. aus, zersprang dann aber bei 140 Atm. innerem Druck.

Rohstoffe der Glasfabrikation:

Kieselsäure wird meist als Quarz angewendet. Der Quarzsand muss zu den besseren Glassorten möglichst eisenfrei sein; Eisenoxyd wird zuweilen durch Waschen oder besser durch Behandlung mit Salzsäure entfernt. Man pflegt den Sand auszuglühen, damit er leichter schmilzt.

Borsäure setzt man für gewisse Glassorten als theilweises Ersatsmittel für Kieselsäure zu; sie befördert die Schmelzbarkeit der Masse und gibt dem Glase einen hohen Glanz.

Alkalische Flussmittel. Kali wendet man meist in Form von Potasche, zuweilen auch als Kaliumsulfat, Natron als Soda oder Glaubersalz an. — Auf 100 Th. Sulfat (wasserfrei) wendet man 8 bis 9 Th. Kohle an; zu bedauern ist, dass dabei der sämmtliche Schwefel in die Luft gejagt wird [1]).

Kalk muss möglichst eisenfrei sein. Man verwendet ihn als Marmor oder Kreide, selten gebrannt und gelöscht. In einigen böhmischen Fabriken wendet man den Kalk als Wollastonit, $CaSiO_3$, an.

Bleioxyd wird meist als Mennige angewendet, welche, indem sie einen Theil des Sauerstoffs abgibt und dadurch zu Bleioxyd reducirt wird, reinigend auf die Glasmasse einwirkt. Blei gibt dem Glase ein hohes spec. Gewicht und hohes Lichtbrechungsvermögen.

Zu den Silicaten, welche in der Glasfabrikation Anwendung finden können, gehören der Feldspath, Pechstein, Bimsstein, Klingstein, Amphibol, Basalt und manche Laven. Auch manche Hochofen- und Eisenfrischschlacken werden verwendet.

Arsenigsäure gilt als Reinigungsmittel vielen Glasfabrikanten als unersetzlich. Ist ein kohlehaltiges Glas durch Arsenigsäure zu entfärben, so geben:

$$As_2O_3 + 3C = As_2 + 3CO,$$

bei eisenoxydulhaltigem Glas:

$$6FeO + As_2O_3 = 3Fe_2O_3 + As_2.$$

Man bringt die Arsenigsäure in die Glasmasse erst, nachdem dieselbe geschmolzen ist und drückt ein Stück davon mit Hilfe einer Eisenstange bis auf den Boden des Glashafens hinab. Die durch die Verflüchtigung der Arsenigsäure im Schmelzhafen hervorgerufene starke Bewegung der schmelzenden Glasmasse ist für die gleichförmige Beschaffenheit der Masse von Vortheil. Es ist zu beachten, dass bei der Anwendung der Arsenigsäure zum Glasreinigen ein kleiner Theil derselben in Form von Calciumarsenit oder -arseniat in dem fertigen Glase zurückbleibt (J. 1883, 449).

Die Entfärbungsmittel für Glas kann man in 3 Gruppen theilen: 1. Einfache, optisch oder chromatisch wirkende Entfärbungen: Braunstein, Nickeloxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxyd, Antimonregulus und Antimonoxyd. — 2. Einfache, durch chemische Reaction wirkende Entfärbungen: Arsenik und Salpeter. — 3. Oft nach beiden Richtungen, sowohl chromatisch, als auch chemisch wirkend, ist die Verbindung von zwei oder mehreren der einfachen unter 1 und 2 angeführten Entfärbungsmittel, weshalb man sie zusammengesetzte Entfärbungsmittel nennen kann. Von diesen sind die gebräuchlichsten: Manganhyperoxyd und Arsenik; Manganhyperoxyd, Arsenik und Salpeter; Nickeloxyd oder -oxydul, Arsenik und Salpeter; Manganhyperoxyd und Nickeloxyd oder -oxydul; dieselben mit Zugabe von Arsenik oder Salpeter; Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und Kobaltoxyd; Manganhyperoxyd, Antimon, Kobaltoxyd und Arsenik; Nickeloxydul und Kobaltoxyd als Glas, pulverisirt. Alle angeführten Entfärbungsmittel geben, mit Ausnahme des Antimon, richtig angewendet, ganz befriedigende Resultate. (J. 1892.)

Zur Entfärbung von Glas werden nach Drossbach (J. 1899) dem Glassatze vor oder während des Schmelzens wenig Cer und Praseodym enthaltende Neodym- oder Erbiumverbindungen zugesetzt. Die blaugrüne Farbe des gewöhnlichen Glases wird durch die rosenrothe Farbe des Erbiums oder Neodyms aufgehoben. Richter (J. 1896) will zu gleichem Zwecke geringe Mengen Selen zusetzen.

Glasbrocken. Da bei wiederholtem Umschmelzen der Glasscherben immer ein Theil der Alkalien durch Verflüchtigung verloren geht, so muss Alkali zugegeben werden.

Glashäfen. Die Glashäfen oder die Schmelzgefässe, in welchen der Glassatz durch Schmelzen in eine glühendflüssige Masse verwandelt wird, werden auf der Hütte selbst aus feuerfestem Thon (vgl. J. 1878, 566) und gepulverten Scharmottesteinen,

1) Durch den Ministerialerlass vom 15. Mai 1895 wird unter 5 a den Glashütten verboten, Gase mit mehr als 0,02 bez. 0,01 Vol.-Proc. schwefliger Säure aus den Essen austreten zu lassen. (Kaum ausführbar.)

mithin aus einem Gemisch von frischem Thon und einem Thon, der seine Schwindung bereits durch das Brennen zurückgelegt hat, hergestellt.

Die Häfen sind ungefähr 0,6 m hoch und in den Wänden 9 bis 12 cm stark. Sie werden im Schatten und vor Luftzug möglichst geschützt, bei 12 bis 15° sehr langsam getrocknet. Während des Trocknens wird der Boden des Hafens, als der dickste Theil, öfters gestampft. Dann bringt man die Glashäfen in einen Raum, dessen Temperatur allmählich bis auf 30 bis 40° gesteigert wird. Nachdem sie etwa einen Monat daselbst verweilt, können sie in die Aufwärmeöfen (Temperöfen) gebracht werden, die aber auch bis etwa auf 50° abgekühlt sein müssen. Das Brennen oder Aufwärmen geschieht durch stufenweise Verstärkung des Feuers, bis endlich die Häfen bis zum Glühen erhitzt sind. In diesem Zustande bringt man sie aus dem Auswärmeofen in den Schmelzofen. In der Regel lässt man einen neuen Hafen während einer ganzen Arbeit, d. h. während 25 bis 40 Stunden, leer stehen, ehe man den Glassatz einträgt. Aber auch dann würden die alkalischen Bestandtheile des Glassatzes (Potasche, Kalkstein, Sulfat, Soda u. dgl.) die Masse der Glashäfen, welche die höchste Dicke noch nicht erreicht haben, stark angreifen, und eine ziemliche Menge thonreiches Glas bilden, welches die Glasmasse fehlerhaft macht. Es ist deshalb zweckmässig, das erste Mal nur einen stark mit Glasbrocken versetzten Glassatz oder nur Glasabfälle in einen neuen Glashafen einzutragen. Es bildet sich dadurch auf den innern Hafenwänden ein sehr strengflüssiges Glas, welches gleich einer Glasur, die Hafenmasse vor weiterer Zerstörung schützt. Man nennt diese Arbeit das Aussäumen oder Einglasen der Glashäfen.

Die Form der Glashäfen ist verschieden. Bei Holz- und bei Gasfeuerung ist sie die eines nach unten kegelförmigen Cylinders. Bei Steinkohlenfeuerung wendet man die Haubenhäfen oder bedeckten Häfen an, welche oben mit einer gewölbten Haube endigen, deren Oeffnung sich von innen an das Arbeitsloch anschliesst.

Glasöfen. Die älteren und kleineren sind meist mit directer Feuerung, die neueren mit Gasfeuerung versehen.

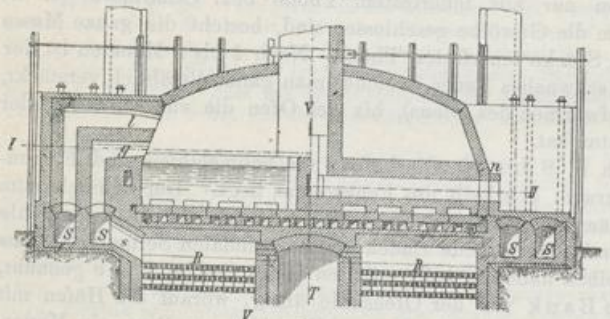
Die Schmelzöfen können nur aus feuerfestem Thone bez. Scharmotte (s. d.) hergestellt werden. Nachdem die Gewölbe geschlossen sind, besteht die ganze Masse des Ofens aus einem einzigen Stücke feuerfesten Thons. Nach 4 bis 5 Monaten ist der Ofen lufttrocken. Man gibt schwaches Feuer, welches man ganz allmählich verstärkt, um den Ofen zu brennen (Aufwärmen des Ofens), bis der Ofen die zur Aufnahme der Häfen erforderliche Temperatur hat.

In dem Glasofen stehen 6, 8 bis 10 Glashäfen; die Schmelzöfen sind Flammöfen, in welchen der Schmelzraum oberhalb des Feuerraums liegt. Der Schmelzraum ist entweder viereckig oder länglich rund und überwölbt. Durch die Mitte der Sohle geht ein ziemlich breiter Kanal, dessen beide Enden an den schmalen Seiten des Ofens die Feuerung bilden. Es bleiben daher zu beiden Seiten dieser Grube, Pipe genannt, zwei schmale Streifen — die Bank von der Ofensohle übrig, worauf die Häfen mit der Glasmasse stehen. Die Häfen auf der Bank umschliesst der sog. Ring, ein Mauerwerk von der Höhe der Häfen, und auf diesem steht die Ofenkappe oder Kuppe, welche den Ofen von oben bedeckt. An dem untern Theile der Kappe, über dem Ringe vor jedem Glashafen, befindet sich das Arbeitsloch, durch welches der Glasmacher die geläuterte Glasmasse aus dem Hafen nimmt. Unter dem Formsteine geht durch den Ring zu jedem Hafen ein sog. Glutloch, durch welches der Hafen auf der Bank umgedreht werden kann.

Der Siemens'sche Ofen besteht aus dem Generator und dem Schmelzofen, welcher für Häfen oder als Wanne eingerichtet ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man in mit Steinkohlen betriebenen Regeneratoröfen selbst bleihaltiges Glas in offenen Häfen schmelzen kann, ohne eine Reduction von Blei durch Rauch befürchten zu müssen. — Zur Massendarstellung von Flaschen u. dgl. hat sich namentlich die ununterbrochen arbeitende Glasschmelzwanne von Siemens bewährt (Fig. 66 bis 68 S. 72). Das bei c eingelegte Glasgemenge sinkt nach vorgeschrittener Schmelzung auf den Boden, verdrängt dadurch eine andere Menge Glas, welche durch die Bodenkühlung steifer und damit specifisch leichter geworden ist, nach oben. Diese

wird wieder, nachdem sie eine Zeit lang an der Oberfläche der Hitze ausgesetzt war und ordentlich durchgeschmolzen ist, specifisch schwerer als die darunter befindlichen Schichten und muss in Folge dessen nach unten sinken. Dieses durch die Unterschiede im specifischen Gewicht bedingte Verhalten des Glases in Verbindung mit dem beim Ausarbeiten desselben durch die auf der Bühne *M* stehenden Glasmacher auftretenden hydrostatischen Druck in der Pfeilrichtung nach den Arbeitsstellen hin ruft eine schlängelnde Bewegung der Glasmasse hervor. Die im Glase schwimmenden, durch die Bewegung desselben in der Richtung nach den Arbeitsstellen hin dicht zusammen und gegen die Wandung *w* der Wanne gedrängten Kränze *k* verhindern, dass noch nicht gehörig durchgeschmolzene Glasmassetheilchen direct zu den Arbeitsstellen hingeführt werden; dieselben werden vielmehr an oder in den Kränzen je nach fortgeschrittener Schmelzung aufgehalten. Durch Einwirkung der Hitze durchgeschmolzen, sinken sie alsdann zu Boden und verdrängen andere specifisch leichtere Glasmassen nach oben in die nächstliegenden Kränze, worauf das Spiel von Neuem beginnt. Dieses Auf- und Niedersteigen und ununterbrochene Fortschreiten verursacht ein jedesmaliges Durchschmelzen des Glases, bis die Glastheilchen vollkommen geläutert zur Verarbeitung gelangen. Da die Kränze ziemlich tief eintauchen, so muss das Glas immer fast bis unten hin untersinken, wodurch Stauung und daraus folgende Entglasung vermieden wird. Generatorgase und Luft treten getrennt durch die über einander liegenden Kanäle *g* und *l* ein, die Flamme streicht quer durch den Ofen, die Verbrennungsproducte entweichen durch die gegenüber liegenden Kanäle zu den Wärmespeichern *R* und gelangen durch die zu den Wechselklappen führenden Kanäle *x* zum Schornstein. Durch diese Anordnung der Kanäle *g* und *l* erhält das Glas im freien Raum der Wanne vor den Kränzen, welche man mit dem Schmelzraum der früheren Construction vergleichen könnte, die grösste Hitze, während sich in dem übrigen Theile des Ofens nach den Arbeitsstellen zu die Zahl der Kanäle verringert und somit die Hitze abnimmt.

Fig. 557.



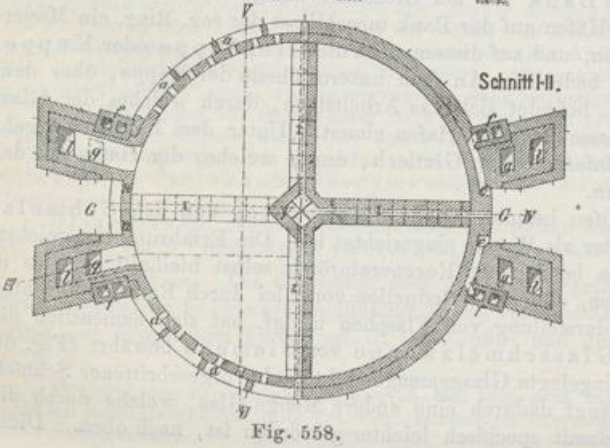


Fig. 558.

Der Wannenofen (Fig. 557 u. 558), welcher in der Glashütte zu Neusattel-Ellbogen im Betriebe ist, nähert sich den gewöhnlichen Glasschmelzöfen mit Hafenbetrieb, da sich die verschiedensten Glassorten verarbeiten lassen, indem die Wanne durch kreuzweise gestellte Brücken in vier Abtheilungen getheilt

ist. Die einzeln eingeführten Rohstoffe werden bei *G* gemischt und von hier aus durch die Einlegeöffnungen *n* in den Ofen eingetragen. Die den Unterbau des Ofens bildenden 2 m breiten, 2,75 m langen Wärmespeicher (Regeneratoren) *R*, zwischen denen sich das Zugangsgewölbe *T* befindet, stehen durch Kanäle *s* nach oben mit den Seitenkanälen *S* in Verbindung, von denen aus Gas und Luft durch die Kanäle *g* und *l* in den Ofen gelangen. Die runde Wanne wird, wie bereits erwähnt, durch rechtwinklige Kreuze bildende Brücken *z* in vier Abtheilungen für vier verschiedene Glassorten getheilt. Die Kühlungen dieser Brücken laufen in den gemeinsamen Ventilationsschornstein *V* zusammen, der durch das Ofengewölbe hindurch geführt, dessen unterer Theil aber durch ein eisernes Kreuz etwa 1 m hoch derartig getheilt ist, dass die Lüftung jeder einzelnen Brücke bis über den Glasstand getrennt von den übrigen gehalten wird und diese erst von da ab gemeinschaftlich weitergehen, zur Vermeidung gegenseitiger Störungen in der Lüftung der einzelnen Brücken, namentlich wenn bei Schadhaftwerden einer Brücke Glas in die Kühlung eintreten sollte. Boden und Seitenwände der Wanne sind mit Luftkühlungen *e* versehen, welche den vier Abtheilungen entsprechend in die vier kleinen Schornsteine *f* einmünden, so dass bei etwaiger Beschädigung der Lüftungsvorrichtung einer dieser vier Abtheilungen die übrigen drei nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Die Luftkanäle der Brücken sind durch grosse, entsprechend geformte Steine abgeschlossen, welche auf einer Anzahl kleiner Pfeiler aufliegen, zwischen denen sich die bei gleichartigem Glase angebrachten Oeffnungen zur freien Bewegung des Glases zwischen den einzelnen Abtheilungen befinden. — Vor jeder der 28 Arbeitsöffnungen *a* schwimmt in der halbgeschmolzenen Glasmasse ein Raffinirschiffchen, welches das ununterbrochene Arbeiten ermöglicht. Sämmtliche Arbeitsplätze sind je mit einem Meister und Motzer besetzt, so dass in zwei 12stündigen Schichten mit 20 wirklichen Arbeitsstunden täglich gearbeitet wird. Vor jedem Arbeitsloch werden stündlich 50 Flaschen gefertigt, zusammen also im Tage 28 000 Stück, oder nach Abzug des Bruches u. dgl. etwa 25 000 Stück, eine Leistung, wie sie bisher mit einem Ofen nicht erreicht ist. Zur Heizung wird böhmische Braunkohle in einem grossen Generator mit doppelseitigem Treppenrost und einem Planrost vergast, während das zur Heizung der Kühlöfen erforderliche Gas in zwei kleinen Schachtgeneratoren mit Planrost erzeugt wird. Der tägliche Kohlenverbrauch beläuft sich auf 15 bis 18 t für den Schmelzofen und etwa 2 t für die Kühlöfen.

Neuerdings baut Siemens Glaswannenöfen, welche — wie die drei Schnitte Fig. 559 bis 561 (S. 702 u. 703) zeigen — sehr hohe Gewölbe haben. Der Ofen schmilzt in 24 Stunden 25 t Glas und gebraucht dazu in den dazu gehörenden Generatoren 5 t sehr geringwerthige Steinkohle (mit 35 Proc. Asche) und 5 t Braunkohle (vgl. J. 1887, 194).

Der Ofen von Boëtius (S. 39) hat in Deutschland nächst dem Siemens'schen die weiteste Verbreitung gefunden.

Die durch die Einführung der Gasfeuerung und des Wannenofens in der Glasfabrikation bewirkte Brennstoffersparniss ist sehr bedeutend. Für 1 Th. Glas waren früher erforderlich 8 Th. Holz, 6 bis 8 Th. Braunkohle oder 3 bis 4 Th. Steinkohle, gegenwärtig 1 Th. Holz, 2 Th. böhmische Braunkohle oder 0,5 bis 0,75 Th. Steinkohle [1]).

Bei der neuen Wannenanlage der Glashütte in Flensburg nach Zeichnungen von Nehse liefern drei Gaserzeuger (Generatoren) an der Rückseite des Wannengebäudes das Gas in den Kanal *G* (Fig. 562 bis 564 S. 704 bis 706). Von hier strömt das Generatorgas in der Richtung der Pfeile 2 nach dem Gasventile *g v* und darauf in den senkrechten Gaskanal *g*, welcher in einen wagrechten Brennerkanal einmündet. Die Gesammtlänge

1) Vgl. J. 1876, 674; 1877, 462.

dieser Verbindungskanäle von dem Hauptkanale G ab gerechnet bis zum Eintritt in die Wanne beträgt nur 9,5 m; da der senkrechte Gaskanal g von der Abhitze der Wanne geheizt wird, so wird angenommen, dass die zuströmenden Gase ohne bedeutende Temperaturverminderung zum Verbrennungsorte gelangen. Die zum Verbrennungsvorgange

Fig. 559.

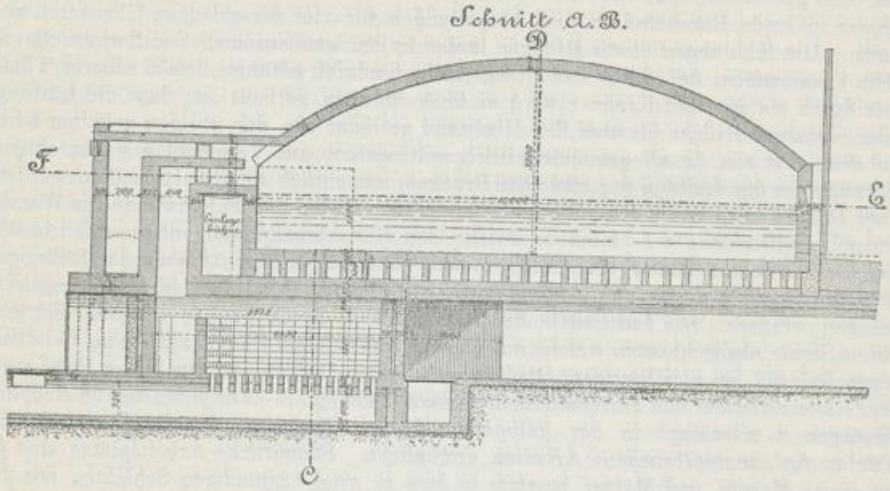
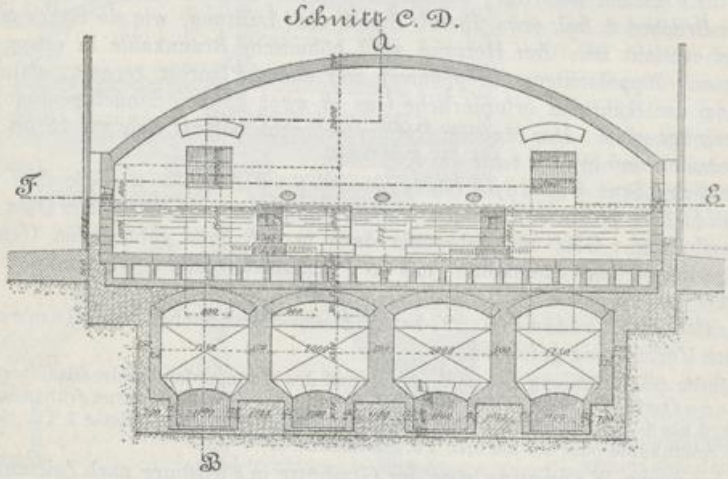


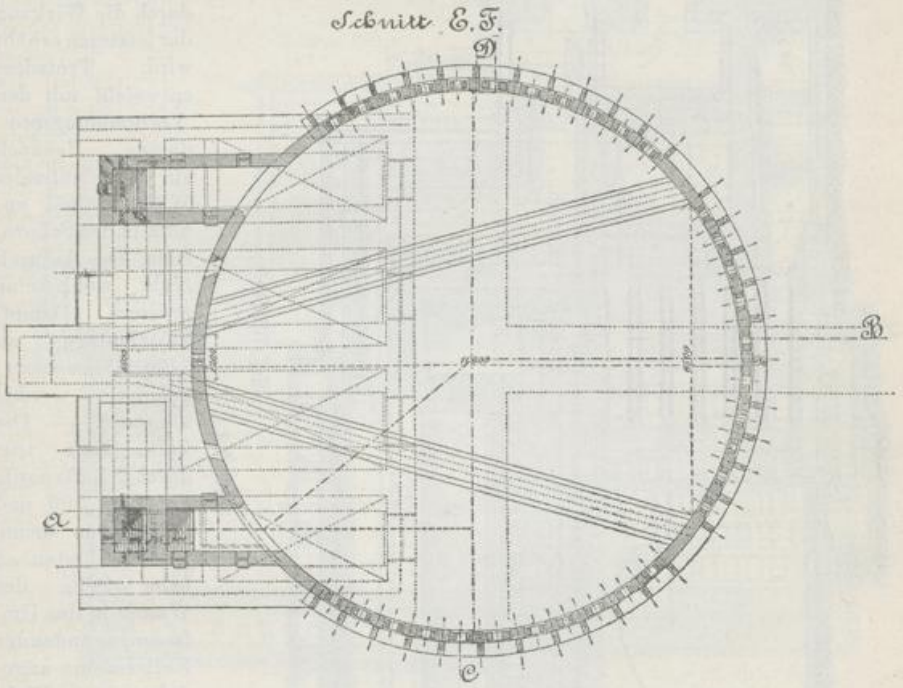
Fig. 560.



benöthigte Luft wird in 3 Lufterhitzern nach Nehse's System erhitzt und strömt in Richtung der Pfeile 1 in den Brenner; hier trifft sie auf den Gasstrom 2 und bildet nun die Flamme, welche in der Richtung der Pfeile 3 die 7 m lange Wanne durchzieht und schliesslich durch den Einfluss des Schornsteines auf die zu beiden Seiten des Brenners liegenden Füchse nach letzterem abgeführt wird. Wie durch die Pfeile angedeutet ist, theilt sich der mit grosser Geschwindigkeit in die Wanne tretende Flammenstrom 3,

sobald die ihm innewohnende lebendige Kraft geringer wird als der durch den Schornstein erzeugte Zug, und nun zieht die Flamme gewissermaassen in 2 Strömen in Richtung der Pfeile 4 durch die Füchse ab. — Die eigentliche Wanne hat die Gestalt eines länglichen Rechteckes, dessen vordere Seite fehlt und durch einen gedrückten Bogen ersetzt wird. In der Nähe des Flammeneintrittes entsteht die höchste Temperatur, welche zum Schmelzen des Rohmaterials nothwendig ist; hier wird das Gemenge an

Fig. 561.



beiden Seiten bei *e* eingelegt und auf dem bereits geschmolzenen Glase schwimmend nach der Mitte der Wanne hin geschoben. An der runden Seite *a* der Wanne befinden sich die Arbeitsplätze; hier wird das blanke Glas aus der Wanne genommen, wodurch das in der Schmelze begriffene Glas das Bestreben bekommt, sich von hinten nach vorn zu bewegen; da es auf diesem Wege der Einwirkung des Feuers ausgesetzt ist, so wird der Schmelzvorgang und das Blankwerden des Glases hier beendet. Die Verbrennungsgase, nachdem sie die beiden schon oben erwähnten wagrechten links und rechts neben dem Brenner liegenden Füchse durchzogen haben, gelangen in die senkrecht angeordneten Kanäle *s*, welche ihrerseits wieder in je einen wagrechten Kanal *s* einmünden. Die zuletzt genannten Kanäle *s* liegen quer vor der oberen Reihe der Lufterhitzerzüge; ihre Sohle liegt tiefer als die Unterkante der letzteren. Von hier aus führen je drei kurze Kanäle eine Verbindung mit den Lufterhitzern herbei. Die Anordnung dieser beiden Kanäle hat einen doppelten Zweck: einerseits sollen sich darin die vom Schornsteinzuge etwa mitgerissenen leichteren Gemengetheile ansammeln, um von hier entfernt werden zu können, weil dadurch einer Verstopfung und der Zerstörung der Lufterhitzerzüge vorgebeugt wird; andererseits soll die Beheizung der verschiedenen Luft-

erhitzerzüge gleichmässiger werden. — Die Lufterhitzer bestehen aus je 6 übereinanderliegenden Reihen von Feuerzügen, durch welche die Verbrennungsgase nach unten zu einem gemeinschaftlichen Sammelkanal entweichen, welcher ebenso, wie der obere Kanal *s* mit den Lufterhitzern in Verbindung steht. Dadurch wird eine sehr gleichmässige Zugeinwirkung des Schornsteines auf die Lufterhitzer erzielt, wodurch die Wirkung der letzteren erhöht wird. Trotzdem entweicht mit den Verbrennungsproducten dennoch ein so bedeutender Wärmeantheil unnütz in den Schornstein, dass dadurch recht wohl eine grössere Dampfkesselanlage zu Betriebszwecken geheizt werden könnte [1]). — Die kalte Luft tritt durch 2 Luftventile *l v* (Fig. 562 und 563), von denen je eines hinten an jeder Seite der Wanne in den Umfassungswänden der Kellerräume angeordnet ist, in Richtung der Pfeile *o* strömend, in einen wagrechten Sammelkanal, der von den 3 Lufterhitzern unter Kellerflur angebracht ist. Dieser Kanal steht durch ein System von kleinen Verbindungskanälen mit den vorbenannten

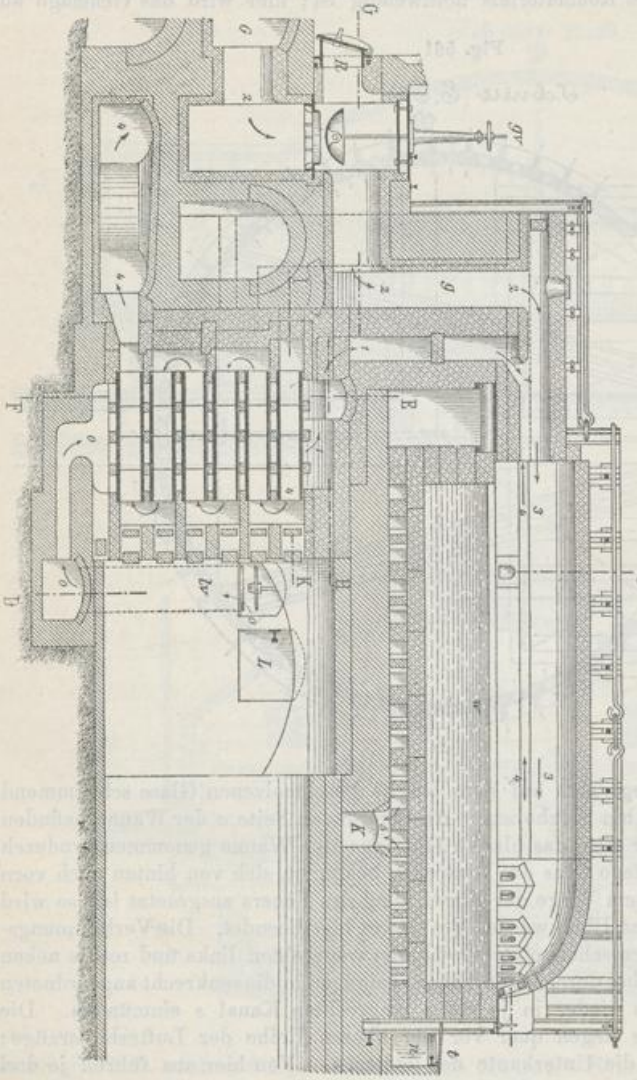
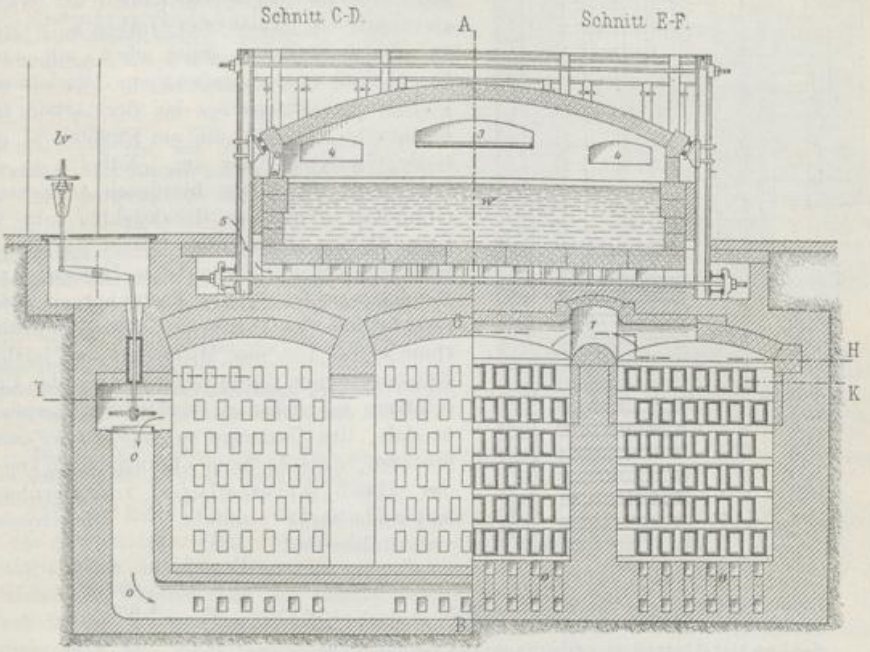


Fig. 562.

1) Dralle hat mit Wannen von ähnlichen Grössenverhältnissen wie bei der vorliegenden Anlage nach Siemens' gearbeitet. Das durchschnittliche Ergebniss war hier wie dort 0,73 bis 0,75 k Kohlen für 1 k zum Verkaufe fertiges Glas; es ist demnach der Erfolg in beiden Fällen

Kanälen, welche die Feuerzüge der Lufterhitzer allseitig umgeben, von unten aus in Verbindung. Hieraus folgt, dass die kalte Luft von unten einströmt, sich allmählich erwärmend zwischen den Feuerzügen in Zickzackbahn in die Höhe steigt, um sich schliesslich hoch erhitzt unter den Gewölben der Lufterhitzer anzusammeln. Von hier aus strömt die heisse Luft in Richtung der Pfeile 1 in einen Sammelkanal *l* (Schnitt *IK*, Fig. 564 oben), steigt dann in einen vor dem Gaskanale *g* senkrecht

Fig. 563.



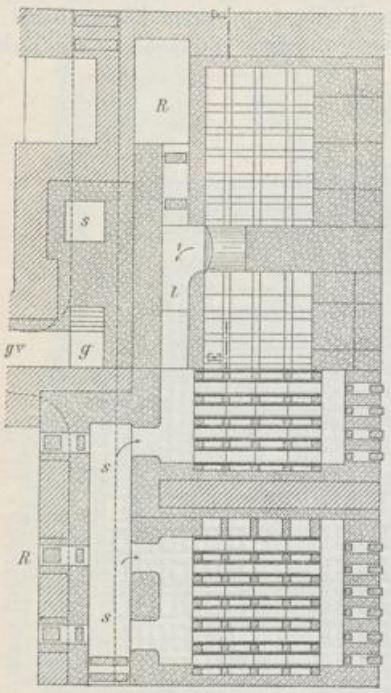
angeordneten Luftkanal, welcher mit einem Kanalsystem verbunden ist, das die beiden Abhitzeschächte *s* umgibt und gelangt nunmehr hoch erhitzt in den Brenner, wo sie mit dem Gasstrome zusammentritt, der ebenfalls von dem heissen Mauerwerke der Abhitzekanäle Wärme empfängt. — Zur Beobachtung und zum Reinigen der sämmtlichen Gas- und Luftkanäle sind an passenden Stellen Schaulöcher und Reinigungsthüren angebracht, auf den Zeichnungen mit *R* bezeichnet. Die Regelung der Temperatur in der Wanne erfolgt von der Hüttenflur aus durch 1 Gasventil *gv*, 2 Luftventile *l v* und 1 Schornsteinschieber S^1. — Der Boden der Wanne wird durch Zu-

der gleiche; nur bleibt bei der hier beschriebenen Wannenanlage noch eine ansehnliche Menge von Wärme zu anderer Verwendung übrig.

Auch bei den Wannen von Lürmann tritt dieser Gewinn an Wärme auf. Hier wird die überschüssige Abhitze zur Verwandlung der Kohle in Koks und zur Beheizung eines Dampfkessels benutzt, der die Betriebskraft für die Ladevorrichtung der Gaserzeuger und für die Wasserversorgung der ganzen Anlage (zum Zweck der Abkühlung gefährdeter Stellen) hergibt. Es bleibt dann ausserdem noch Kraft übrig, welche man z. B. auf der Glasfabrik Wittekind in Minden (Westfalen), wo zwei Lürmann-Wannen sind, zu anderen Fabrikationszwecken benutzt.

führung von kalter Luft in Richtung der Pfeile 5 (Schnitt CD und AB) in bekannter Weise gekühlt. Eine weitere Kühlung ist nicht erforderlich, da alle Seitenwände der Wanne behufs Auswechslung schadhaft gewordener Steine vollständig frei stehen. Das Hauptgewölbe der Wanne wird, wie im Schnitt CD, EF angedeutet, von der Verankerung des Ofens getragen. — Die Wanne ist für 16 Arbeitsstellen eingerichtet. Um den vorderen runden Arbeitstheil der Wanne zieht sich ein gemauerter Graben n, welcher an seiner äusseren Seite oben mit einer Eisenbahnschiene eingefasst ist. An letzterer klopfen die Glasmacher bei der Arbeit ihre Pfeifen ab, so dass die am Pfeifenkopf haftende Glasmasse, der sog. „Näbel", in den Graben n fällt. Der hierdurch entstehende Glasabfall darf aus Rücksichten auf die Güte des zu erzeugenden Glases nur im bestimmten Verhältnisse zu dem Gemenge verwendet werden. Jeder Platz hat ein leicht fortzunehmendes Trittbrett t über der Näbelrinne n. — Um das Mitreissen von leichten Gemengetheilen durch den Zug nach den Lufterhitzern möglichst zu verhindern, empfiehlt es sich, das Gemenge so mit Wasser anzufeuchten, dass es beim Zusammendrücken in der Hand schneeballartig zusammenbackt und nicht mehr abstäubt. — Die Grössenverhältnisse sind

Fig. 564.

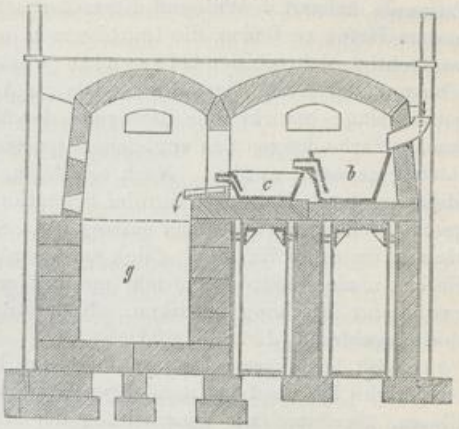


Gesammte Rostfläche von 2 Gaserzeugern	=	4 qm
Freie „ „ 2 „	=	1,6 qm
Senkrechter Abstand von Oberkante der mittleren Rostbalken bis zur Unterkante des Brenners	=	5,04 m
Freie Heizfläche der Lufterhitzer	=	rd. 173 qm
Innerer Durchmesser des Schornsteins, unten	=	1,20 m
„ „ „ „ oben	=	0,85 m
Höhe des Schornsteines über Oberkante der mittleren Rostbalken	=	34 m
Mittlere Länge des von der Flamme bez. von der Abhitze zurückgelegten Weges, vom Flammeneintritt bis zum Schornstein etwa	=	42 m
Oberfläche des geschmolzenen Glases etwa	=	33 qm
Inhalt der Wanne etwa	=	26,5 cbm
Gewicht des in der Wanne enthaltenen Glases für 1 cbm 26 hk etwa	=	689 hk
Kohlenverbrauch in 24 Stunden	=	55 bis 60 hk.

Während 2 Monaten wurden ausschliesslich ganze Exportflaschen, je 0,75 k schwer angefertigt, welche das Pasteurisiren bedeutend besser aushalten als unter sonst gleichen Verhältnissen in einem Hafenofen mit Gasfeuerung hergestellte Flaschen. In 24 Stunden wurden hergestellt: 10 500 bis 11 000 Flaschen oder 7875 k fertiges Glas. An Kohlen sind demnach durchschnittlich für 1 k fertiges Glas 0,73 k nöthig. Die Herstellungskosten der ganzen Anlage betrugen 58 600 Mk. (J. 1889, 786.)

Die Glasschmelzanlage von Richter (J. 1899) besteht aus einem zweitheiligen Ofen, in dessen oberem Theil das Glas in mehreren Häfen *b* und *c* (Fig. 565) geschmolzen und geläutert wird. Die Glasmasse tritt dann in die Wanne *g* über und wird hier verarbeitet.

Fig. 565.



Auf den Glashütten in Brunshausen sind die Schmelzwannen von Leuffgen durch Wannenöfen von Henning & Wrede ersetzt [1]). Die Herstellung des Glases aus dem Gemenge geschieht hierbei in einer besonderen Schmelzwanne, welche in keiner Verbindung mit der Arbeitswanne steht, in der das Glas nur geschmolzen wird, bis es zur Arbeit fertig ist. Dieses vollkommen durchgeschmolzene und geläuterte Glas, welches ganz frei von Glasgalle ist, wird hierauf in mit Wasser gefüllte Behälter abgelassen, wodurch es in kleinere Stücke zerspringt. Die Arbeitswanne wird aus diesen Behältern mit Glas in Stückform versehen und in der zur weiteren Verarbeitung des Glases erforderlichen Schmelztemperatur erhalten. — Die Arbeitswanne besteht aus dem Schmelzraum und dem eigentlichen Arbeitsraum. In dem Schmelzraum schmilzt das Rohglas, Calcinglas, sehr schnell zu einem blanken Glase aus und es kommen somit Fehler im fertigen Glase, welche sonst in Folge nicht vollständigen Durchschmelzens entstehen, überhaupt nicht vor. Die Wannen mit vollständig getrenntem Schmelz- und Arbeitsprocess wurden vor einigen Jahren zuerst für Flaschenfabrikation mit gutem Erfolge angewandt.

Die Herstellung von Glas mittels elektrischer Flammenbögen nach Becker (J. 1899) wird voraussichtlich wenig Beifall finden.

Glasschmelzen. Bei der Temperatur des Glasschmelzofens (etwa 1200°), ist das geschmolzene Glas dünnflüssig, so dass dasselbe gegossen werden kann. In der Rothglühhitze ist das Glas ungemein dehnbar und geschmeidig; darauf beruht die mechanische Verarbeitung des Glases. Zwei Stücke rothglühendes Glas lassen sich durch blosses Aneinanderdrücken zu einem Ganzen vereinigen. Bei dem Glasspinnen bedient man sich eines Spinnrades, auf welchem das ausgezogene Glas aufgehaspelt wird [2]).

Hat der Schmelzofen die erforderliche Temperatur erreicht, so werden Brocken und Glassatz in die Glashäfen gegeben und eingeschmolzen; das Eintragen der Schmelzpost geschieht auf 3 bis 4mal. Sind alle Häfen voll, so bringt der Schürer den Ofen auf die höchste Temperatur (Heissschüren). Wendet man beim Schmelzen einen Glassatz aus Soda, Calciumcarbonat und Kieselsäure an, so ist der Vorgang:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + 2CO_2$$

Bei der Anwendung von Glaubersalz dagegen:

$$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + CO_2 + 2SO_2$$

oder nach Scheurer-Kestner (J. 1892):

$$3Na_2SO_4 + 6SiO_2 + 5C = 3Na_2Si_2O_5 + 4CO_2 + CO + 3S.$$

---

1) Vgl. J. 1889, 784; 1890, 739.

2) Die Glasfäden Brunfaut's in Wien, die seit 1869 zur Herstellung von Glaswatte, Federn, Schleiern, Schleifen, Netzen u. dgl. dienen, haben nach den Messungen von Kick einen Durchmesser von 0,006 bis 0,012 mm. Sie sind demnach noch etwas feiner als einfache Coconfäden. Aus diesem Glasgespinnst, das sich kräuseln lässt, stellt man bekanntlich Glaswolle, Glaswatte u. dgl. dar.

Das Natriumsilicat setzt sich mit dem Calciumcarbonat und der Kieselsäure um:

$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2.$$

Ist der Satz vollkommen geschmolzen, so schreitet man zum Läutern, d. h. man unterhält noch eine Zeit lang eine solche Temperatur, dass das Glas in dem dünnflüssigen Zustande beharrt. Während dieser Zeit setzen sich ungelöste Körper und Klümpchen in dem Hafen zu Boden, die Luftblasen in der Masse verschwinden und es scheidet oder verflüchtigt sich mit der Glasgalle (wesentlich Sulfate und Chloride) das im Ueberschuss angewendete Flussmittel. Die im Anfange des Schmelzens stattfindende Gasentwickelung bewirkt eine Bewegung der Masse, durch welche die anfänglich sich bildenden Verbindungen von ungleichem specifischem Gewichte und ungleicher Zusammensetzung gemischt werden. Nach beendigter Gasentwickelung bewirkt man eine innige Mengung durch Umrühren mit der Schöpfkelle oder durch das sog. Polen. Letzteres geschieht dadurch, dass man entweder ein Stück Arsenigsäure oder ein Stück feuchten Holzes, ein Stück Kartoffel o. dgl. an einem Eisenstabe befestigt bis auf den Boden des Hafens niederstösst; es entsteht ein heftiges Aufwallen von Dampfblasen, welche die gewünschte Mischung bewirken. Neuerdings wird auch wohl Luft oder selbst Sauerstoff eingeblasen (J. 1893, 694).

Nach beendigtem Läutern folgt das Kaltschüren, d. h. ein Ablassen der Ofentemperatur bis das Glas denjenigen Grad der Zähflüssigkeit erlangt hat, welcher zum Blasen, überhaupt zur Verarbeitung der Masse erforderlich ist. Auf der Temperatur des Kaltschürens (700 bis 800°) muss der Ofen so lange erhalten werden, als das Verarbeiten des Glases dauert.

Fehler des Glases. Die hauptsächlichsten Fehler des Glases sind Streifen, Fäden, Thränen oder Tropfen, Steine, Blasen und Knoten. Streifen sind eine Folge der Ungleichheit des Glases, wenn entweder die einzelnen, bei dem Schmelzprocess entstandenen Verbindungen sich nicht aufgelöst oder bei einem Nachlassen der Temperatur aus einem Gemenge sich abgeschieden haben. Durch die Streifen erscheinen die durch das Glas betrachteten Gegenstände verzerrt. Winden oder Fäden, welche sich meist durch eine grüne Farbe auszeichnen, machen das Glas zerbrechlich. Mit dem Namen Rampen, Thränen oder Tropfen bezeichnet man gleichfalls Theilchen von Thonglas, welches durch die Verglasung des Thones des Schmelzofens in Folge verflüchtigten Alkalis sich bildete und von der Decke des Schmelzofens in die Glashäfen tropfte. Kleine Blasen in der Glasmasse zeigen an, dass das Glas nicht gut geläutert war. Wenn Sandkörner in der Glasmasse unaufgelöst enthalten sind, so können sich durch Vereinigung mehrerer solcher Körner Knoten bilden; ebenso verhält es sich mit der Glasgalle, welche in der Glasmasse oft schneeflockenähnliche Gestalten bilden. Auch durch eine theilweise Entglasung kann ein Wolkigwerden der Masse eintreten.

Eintheilung des Glases. Man theilt das Glas nach seiner Zusammensetzung und nach seiner Fabrikation und Bestimmung oder auch nach seiner Formgebung in folgender Weise ein:

I. Bleifreies Glas.
1. Wasserglas.
2. Tafelglas.
3. Hohlglas.
4. Gepresstes Glas.

II. Bleihaltiges Glas.
1. Krystallglas (Klingglas).
2. Optisches Glas (Flintglas).
3. Email.
4. Strass.

III. Buntglas.

IV. Besondere Kunsterzeugnisse aus Glas.

Wasserglas. Fuchs entdeckte 1825 eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, in welcher die Kieselsäure vorherrschte, welche zwar in Wasser sich löst, aber an der Luft nicht zerfliesst, eine Verbindung, die als Wasserglas bekannt ist und wichtige Anwendung gefunden hat. Diese Verbindung hat meist die Zusammensetzung $K_2Si_4O_9$,

bez. $Na_2Si_4O_9$. Man unterscheidet a) Kaliumwasserglas, b) Natriumwasserglas, c) Doppelwasserglas und d) Fixirungswasserglas.

Kaliwasserglas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver oder 45 Th. reinem Quarzsand, 30 Th. Potasche, 3 Th. Holzkohlenpulver und Lösen der geschmolzenen und gepulverten Masse durch Kochen in Wasser. Das in der Flüssigkeit möglicherweise vorhandene Schwefelkalium wird durch Kochen derselben mit Kupferoxyd oder auch Bleiglätte unschädlich gemacht. Der Zusatz von Kohle soll die Austreibung der Kohlensäure durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken.

Das Natriumwasserglas wird aus 45 Th. Quarzpulver, 23 Th. calcinirter Soda, 3 Th. Kohle, oder aus 100 Th. Quarzpulver, 60 Th. Glaubersalz, 15 bis 20 Th. Kohle dargestellt. Kuhlmann stellt das Natriumwasserglas durch Auflösen von Feuersteinpulver in concentrirter Natronlauge unter einem Drucke von 7 bis 8 Atm. dar. Anstatt des Feuersteins ist nach Liebig die Infusorienerde (Kieselguhr) anzuwenden. — Doppelwasserglas (Kalium- und Natriumwasserglas) lässt sich darstellen durch Zusammenschmelzen von 152 Th. Quarz, 54 Th. calcinirter Soda, 70 Th. Potasche, nach Fuchs aus 100 Th. Quarzpulver, 28 Th. gereinigter Potasche, 22 Th. calcinirter Soda und 6 Th. Holzkohlenpulver. Es ist leichter schmelzbar als jedes der vorhergehenden. — Mit dem Namen Fixirungswasserglas bezeichnet Fuchs eine Mischung von mit Kieselsäure vollkommen gesättigtem Kaliwasserglas mit Natronkieselfeuchtigkeit (durch Zusammenschmelzen von 3 Th. calcinirter Soda mit 2 Th. Quarzpulver erhalten); es findet zum Fixiren der Farbe in der Stereochromie Anwendung.

Die Säuren, selbst die Kohlensäure, zersetzen die Wasserglaslösung und scheiden die Kieselsäure daraus gallertartig aus; sie muss daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Wasserglas fand seine erste Benutzung beim Münchener Hoftheater als Schutzmittel gegen das Feuer, indem es als Ueberzug für Gegenstände aus Holz, Leinwand, Papier dieselben vor dem Verbrennen schützt. Man setzt zu der Wasserglaslösung irgend eine feuerfeste Körperfarbe, wie Thon, Kreide, Knochenerde, Glaspulver (namentlich von Bleiglas), Flussspath, Feldspath u. s. w. Man gibt mehrere Anstriche und lässt jeden Anstrich, bevor man einen neuen aufträgt, gut trocknen, wozu wenigstens 24 Stunden Zeit erforderlich sind. Holz, Leinwand, Papier u. dgl., welche mehrmals mit Wasserglas angestrichen wurden, entflammen nicht, sondern verkohlen nur; Holz wird durch einen Wasserglasanstrich gegen Schwamm und Wurmfrass gesichert (J. 1882, 1136).

Wasserglas dient ferner dazu lockeren Massen Dichtigkeit und stärkeren Zusammenhang zu geben, getrennte Theile von Körpern zu vereinigen u. s. w. Kreide und Knochenerde geben mit Wasserglaslösung eine sehr dichte Masse. Eine häufige Anwendung des Wasserglases ist die zum Anstrich von Steinen und Mörtelwänden, sowie zur Herstellung von künstlichen Steinen, indem man durch Mischen von Sand mit Natriumsilicatlösung eine plastische Masse bereitet, welche in Formen gepresst und dann in eine Lösung von Chlorcalcium gebracht wird. Das hierbei sich bildende Calciumsilicat verkittet die Sandkörner, während Chlornatrium in Lösung geht und durch Waschen vollständig entfernt wird. Als Kitt für Steine, Glas und Porzellan ist das Wasserglas ebenfalls beachtenswerth. Zur Verfälschung von Seife wird sehr viel Wasserglas verbraucht.

Eine wichtige Anwendung des Wasserglases ist die für Wandmalerei, welche von Fuchs Stereochromie (von στερεός, fest, dauerhaft, und χρώμα, Farbe) genannt wurde. Bei dieser Malart, die von Kaulbach ausgebildet wurde, bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben und ihrer Grundlagen. Als stereochromische Farben verwendet man: Zinkweiss, Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisches Bleichromat), Zinkgelb, Eisenoxyd (hellroth, dunkelroth, violett und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker (Hellocker, Fleischocker, Goldocker), Terra de Siena, Umbra u. s. w.

Tafelglas. Die in den Glashäfen geschmolzene Glasmasse (S. 703) wird entweder zu Tafelglas (Fensterglas, Spiegelglas) oder zu Hohlglas verarbeitet. Das Tafelglas ist entweder gewöhnliches Flaschenglas der Zusammensetzung nach, oder feineres farbloses Glas. Letzteres verwendet man nur für grössere oder dickere Scheiben, ersteres für das gewöhnliche dünne Fensterglas, wobei es weniger auf Farblosigkeit ankommt.

Auf den Glashütten stellt man das Fensterglas durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Sand, 30 bis 40 Th. calcinirter Soda und 30 bis 40 Th. Calciumcarbonat her; häufiger bedient man sich anstatt der Soda einer entsprechenden Menge von Glaubersalz und setzt (wie S. 707 erwähnt), die erforderliche Menge Kohlenpulver hinzu, z. B.:

Sulfat (96proc.)	755 k
Koks	38
Soda (80proc. Na_2CO_3 und 20proc. Na_2SO_4)	100
Kalkspath	715
Sand	2000

Die Herstellung von Tafel- oder Fensterglas geschieht durch die Mondglas- oder durch die Walzenglasmacherei.

Mondglas. Das Mondglas (in England Kronglas genannt) ist die älteste Sorte des Fensterglases. Zur Herstellung nimmt man mit der sog. Pfeife (einem Eisenrohre mit Mundstück) 5 bis 7 k Glas und gibt durch Blasen, Schwingen und wiederholtes Anwärmen der Masse die Gestalt eines Sphäroides, schiebt die Kugel in den Auslaufofen, legt das Rohr der Pfeife in eine eiserne Gabel, welche sich dem Loche des Auslaufofens gegenüber befindet, und dreht die Pfeife sammt der Kugel mit grosser Schnelligkeit; durch die Wirkung der Fliehkraft wird die dem Feuer zugekehrte Seite abgeplattet, während der Umfang der Kugel beträchtlich zunimmt. Jetzt legt man die Pfeife wagrecht in die Gabel des Abschlagstockes und heftet in der Mitte der entstandenen ebenen Fläche ein in weiches Glas eingetauchtes Hefteisen an, während zugleich der Hals der Blase mit Hilfe eines Tropfen kalten Wassers von der Pfeife abgesprengt wird. Die so geöffnete Blase, welche mit ihrer abgeplatteten Seite an dem Hefteisen festsitzt, wird nun vor der grossen Oeffnung des Auslaufofens in schnelle Drehung versetzt. Das erweichte Glas entfernt sich nun durch das Drehen von dem Drehungsmittelpunkte, das Maul erweitert sich, bis es mit dem schon ebenen Boden eine flache Scheibe von etwa 1,6 m Durchmesser bildet. Das Mondglas wird nur noch in England hergestellt.

Walzenglas. Das Walzenglas, welches in Deutschland gegen Ende des 18. Jahrhunderts an die Stelle des Mondglases trat, entsteht durch Aufsprengen oder Aufschneiden eines gläsernen Cylinders oder einer Walze und Strecken der geöffneten Walze zu einer Glastafel.

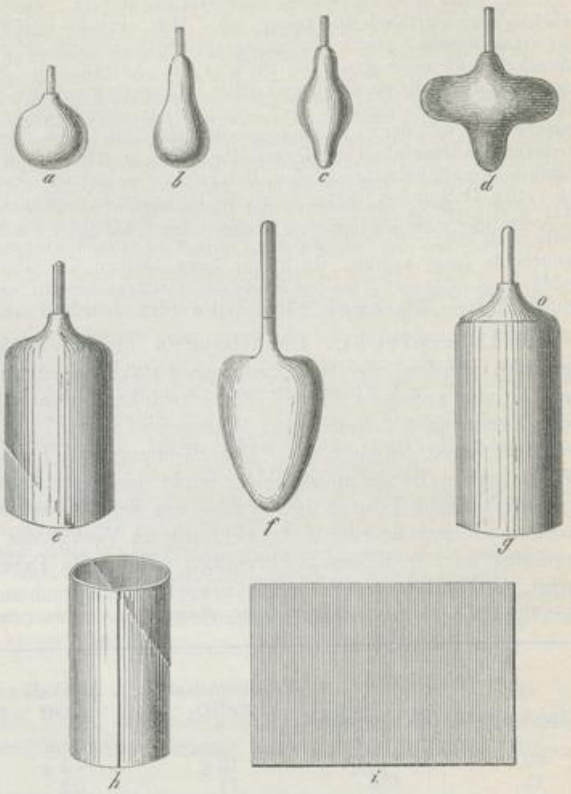
Der Arbeiter nimmt mit der Pfeife etwas Glassmasse auf und dreht die wagrecht auf einer Gabel (Pfeifenlager) liegende Pfeife, bis das Glas nicht mehr flüssig genug ist, um von der Pfeife abzufliessen. Während dieser Zeit wird auch ein wenig in das Rohr geblasen, damit eine kleine Höhlung entsteht und die Mündung des Rohres sich nicht verstopfe. Dieses wird wiederholt, bis die zur Herstellung einer Walze erforderliche Glasmasse an der Pfeife hängt, so dass sie jetzt die Gestalt *a* (Fig. 566) hat. Nun bringt der Arbeiter das Glas *b* in die mit Wasser benetzte Höhlung des sog. Marbels und dreht dasselbe unter starkem Blasen darin um. Dadurch erlangt die Glasmasse die Form *c* und endlich die von *d*. Man bringt die Pfeife dann in eine lothrechte Lage in die Tafelschwenkgrube und bläst und schwingt nun die Masse pendelartig hin und her (*f*). So entsteht ein hoher Cylinder *e*, der oben einen Hals hat und unten durch eine Halbkugel geschlossen ist. Um den Cylinder zu öffnen, bläst der Arbeiter stark in die Pfeife, verschliesst das Mundstück derselben mit dem Daumen, so dass die eingeblasene Luft nicht entweichen kann, bringt den vordern Theil des Cylinders in den Ofen. Die eingeschlossene Luft treibt das vordere Ende des Cylinders zu einer dünnen Blase auf, welche mit einem kleinen Knalle platzt, während die aufgeplatzten Ränder sogleich verschmelzen. Indem der Arbeiter die wagrecht liegende Pfeife schnell dreht, erweitert sich die Oeffnung in Folge der Fliehkraft bis zu Cylinderweite *g*. Die Pfeife wird dann durch einen Tropfen Wasser von dem Glase abgelöst. Zur Entfernung der Kappe *o* legt man die Walze an der abzusprengenden Stelle in ein gebogenes, rothglühendes Eisen (Absprengeisen) und berührt die erhitzte Linie mit einem nassen Finger; die Haube springt ab und wird wieder eingeschmolzen. Das Oeffnen oder Aufsprengen der Walze geschieht mit Hilfe des Aufsprengeisens, mit dessen scharfer Kante der Arbeiter auf der inneren Seite des Cylinders in einer graden Linie, von einem Ende bis zum andern, einige Male hin- und herfährt, wodurch sich das Glas auf der ganzen Länge der Linie erhitzt. Wird das Ende dieser Linie mit einem spitzen Steine geritzt und dann benetzt, so springt der Cylinder, dieser Linie folgend, von einem Ende bis zum andern auf.

Das Strecken der Cylinder geschieht in dem Streck- oder Plattofen, der mit einem Kühlofen in unmittelbarer Verbindung steht; der Boden des Streckofens bildet die Streckplatte, welche aus feuerfestem Thon hergestellt wird. Man legt eine Walze auf die Streck-

platte, fährt mit dem Plättholz über das Glas hin und her, bis die Walze in eine Glastafel verwandelt ist, welche durch Bügeln mit dem Polirholz vollends geebnet wird. Der Arbeiter schiebt nun die Tafel auf der Fortsetzung des Streckstein es in den Kühlofen (vgl. J. 1890, 741; 1893, 695).

Das zuweilen auftretende hässliche Irisiren des Tafelglases wird durch die Schwefligsäure der Feuergase veranlasst (J. 1890, 742).

Fig. 566.



Spiegelglas wird geblasen oder gegossen. Die Fabrikation des geblasenen Spiegelglases geschieht wie die des Tafelglases. Das Gewicht der Glasmasse, welche der Bläser mit der Pfeife aufnimmt, beträgt jedoch etwa 20 k, woraus eine Tafel von 1,5 m Länge und 1 m Breite bei 1 bis 1,1 cm Dicke erhalten wird. Die zu gegossenem Spiegelglas angewendete Glassorte ist ein aus den reinsten Stoffen dargestelltes bleifreies Natriumcalciumglas. Das Schmelzen des Glassatzes geschieht in Häfen mittels Gasfeuerung. Hat das Glas die erforderliche Beschaffenheit, so wird die Wanne aus dem Ofen gehoben und nach dem Giesstische befördert, welcher mit Rädern unterstützt, auf Eisenbahnschienen läuft, welche parallel mit den Beschickungsöffnungen der Kühlöfen gelagert sind. Die Form, auf welcher die Glastafeln gegossen werden, ist eine massive Metallplatte. In den französischen Spiegelgiessereien sind die Platten aus einem Stücke von Kupfer oder Bronze, völlig eben und polirt, 4 m lang, 2,25 m breit, 12 bis 18 cm dick, damit sie sich durch die Hitze nicht werfen. In Freden und in England ist die Giessplatte von Gusseisen 25 cm stark, auf der Hobelmaschine geebnet und so gross, dass man Spiegelplatten von 5 m Länge und gegen 3 m Breite darauf giessen kann. Die Glasmasse wird auf die Platte ausgegossen und durch eine eiserne Walze gestreckt. Die Dicke des Spiegels wird durch Randleisten bestimmt. Die fertige Glasplatte wird dann in den Kühlofen geschoben. Die sehr langsam erkaltete Glasplatte kommt in das Beschneidezimmer, wo mit Lineal und Diamant die unregelmässigen Ränder abgenommen werden und wird dann in Tafeln geschnitten.

Zum Schleifen (Rauhschleifen) kittet man die Glastafel in Gyps auf eine grosse runde, rasch umlaufende Eisenplatte, über welche kleinere Scheiben angebracht sind, welche durch die Reibung des Schleifens ebenfalls in Drehung gesetzt werden. Während des Schleifens wird Sand und Wasser zugeführt. Wenn der Schliff bis auf die tiefsten Stellen angegriffen hat, muss

die Glastafel zur Bearbeitung der zweiten Fläche umgedreht werden. Dann folgt das Klarschleifen mit Schmirgel und das Poliren mit Colcothar. Durch das Schleifen büssen die Glastafeln durchschnittlich die Hälfte ihrer Dicke, bez. ihres Gewichtes ein.

Spiegel. Das in der Spiegelbelegung angewendete Quecksilber muss sehr rein sein. Das Zinn muss aus dem feinsten Zinn geschlagen sein. Man legt die Glastafel auf den mit Tuch beschlagenen Putztisch und reinigt sie. Man entrollt eine Folie auf dem Belegstein, glättet sie mit einer Bürste, giesst ein wenig Quecksilber darüber und reibt dasselbe mit einem Tuchbäuschchen über die ganze Folienfläche (das Antränken). Man stellt den Belegstein wagrecht, giesst auf die Folie so viel Quecksilber, als sie tragen kann, ohne dass das Quecksilber über den Rand fliesst. Die Glastafel wird nun mit der einen Längenkante zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Folie langsam vorgeschoben, indem man die Kante stets untergetaucht hält, wodurch die Unreinheit der Quecksilberfläche unschädlich gemacht wird. Die Glasplatte wird durch Gewichte belastet und dem Belegstein eine geringe Neigung gegeben. So bleibt die Glastafel etwa 24 Stunden liegen, damit die Belegung Festigkeit bekommt. Dann wird das Glas von dem Belegstein abgenommen und auf dem Trockengerüst auf Latten gelegt, mit der belegten Seite nach oben; die Neigung der Platte wird allmählich vergrössert, bis sie endlich in eine fast senkrechte Lage kommt. In dieser Lage bleiben die Gläser 1 bis 3 Wochen stehen. 1 qm Spiegelglas erfordert 5 bis 6 g Amalgam, letzteres besteht ungefähr aus 23 Th. Zinn und 77 Th. Quecksilber. — Die Quecksilberspiegel werden mehr und mehr durch Silberspiegel ersetzt.

Silberspiegel. Die Glastafeln hierfür müssen frisch polirt und sorgfältig gereinigt werden; der Belegraum muss staubfrei gehalten werden und darf seine Temperatur nur zwischen 20 und 30° schwanken. Nach Brashear (J. 1895) löst man 90 g Zucker in 1 *l* destillirtem Wasser und fügt 175 cc Alkohol und 4 cc Salpetersäure von 1,22 spec. Gewicht zu. Die Mischung soll bis zur Verwendung mindestens eine Woche stehen, da sie um so besser wirkt, je länger sie steht. Die Silberlösung ist eine ammoniakalische Lösung des Oxydes, aus dem Nitrat niedergeschlagen, zu welcher man vor dem Gebrauche eine Aetzkalilösung im Verhältniss von 0,5 g Aetzkali (in Alkohol gereinigt) zu 1 g Silbersalz hinzufügt. Folgende Tabelle ergibt den Bedarf an Silbernitrat, Aetzkali und Ammoniak, sowie die entsprechende Menge der Reductionsflüssigkeit für Spiegel von verschiedener Grösse.

Für Spiegel vom		Silbernitrat $AgNO_3$	Aetzkali KOH	Ammoniak (spec. G. 0,88) $NH_3 + H_2O$	Reductions-Flüssigkeit
Durchmesser	Flächeninhalt				
30 cm	707 qc	15 g	7,5 g	12 cc	85 cc
25	491	11	5,5	9	65
20	314	7	3,5	6	40
15	177	4	2,0	3	25
10	78,5	1,8	0,9	1,5	10
5	19,6	0,5	0,25	0,5	3

Silbernitrat und Aetzkali werden gesondert gelöst, jedes in etwa 100 cc Wasser auf 1 g Salz. Zur Silberlösung wird etwa die Hälfte der Ammoniakflüssigkeit zugegeben, der Rest derselben mit destillirtem Wasser im Verhältniss von 1 : 5 verdünnt und dann langsam hinzugefügt, bis der gebildete Silberniederschlag eben wieder aufgelöst wird. Während des letzten Theiles dieser Operation muss die Lösung dauernd bewegt und das Gefäss geneigt oder geschüttelt werden, um das an den Seitenwänden Haftende abzuspülen. Nunmehr füge man die Aetzkalilösung hinzu, mische tüchtig durch und füge, falls ein Niederschlag bleibt, unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln wie vorhin von der verdünnten Ammoniakflüssigkeit so viel hinzu, bis der Niederschlag beinahe wieder gelöst ist. Zum Schluss soll die Flüssigkeit eine leicht bräunliche, das Vorhandensein einer geringen Menge freien Silberoxydes andeutende Färbung zeigen. Man lässt sie 5 Minuten stehen und filtrirt sie, falls viele suspendirte Theilchen vorhanden sind, durch grobes Filtrirpapier oder Baumwolle, worauf sie für

den Gebrauch fertig ist. Zu der Lösung wird die erforderliche Menge Reductionsflüssigkeit hinzugefügt, das Ganze gut durchgemischt und auf die Platte gegossen. Wenige Minuten nach der Mischung nimmt das Bad eine dunkelbraune Färbung an, welche allmählich heller wird, bis es zum Schluss wieder fast ganz klar erscheint. Bei der günstigsten Temperatur von 20° ist die Operation in 10 bis 15 Minuten beendet.

Man lässt die überschüssige Lösung abfliessen und wäscht wiederholt mit reinem Wasser, welches die Temperatur des Belegraumes besitzt. Hierauf stellt man die Spiegel schräg, lässt abtropfen und trocknen. Man gibt dann zuerst einen Schutzlack von Rubinschellack in Weingeist, nach dem Trocknen desselben einen zweiten Anstrich aus Rubinschellack-Weingeistlösung, in der man Chromgelb oder Ocker, oder auch Aluminiumbronze, verrieben hat. Nach dem Reinigen der Vorderseite des Spiegels ist derselbe zum Einrahmen fertig.

Sorgfältig hat man darauf zu achten, dass das zur Herstellung der Lösungen verwendete destillirte Wasser sowohl als die sonstigen verwendeten Chemikalien absolut chlorfrei seien; ein noch so geringer Chlorgehalt der Versilberungsflüssigkeit verursacht das Auftreten von Schleiern in der Versilberung (J. 1881, 473; 1890, 744).

Zur Herstellung von durchsichtigen Silberspiegeln wird nach Rost (J. 1895) die bekannte Durchsichtigkeit sehr dünner Metallblätter in der Weise zur Erzeugung durchsichtiger Silberspiegel benutzt, dass der auf der Glasplatte sich bildende Niederschlag unterbrochen wird, bevor derselbe in Folge zu grosser Stärke undurchsichtig wird. Nach dem Abwaschen und Trocknen des Belages wird letzterer mit farblosem Lack überzogen.

Platinspiegel. Mit Lavendelöl zusammengeriebenes Platinchlorid wird mit einem Pinsel auf die Glastafel getragen und dieselbe nach dem Eintrocknen in einer Muffel gebrannt; hiermit ist der Spiegel fertig. Die Dünne der Platinschicht bringt es mit sich, dass solche Platten, obwohl sie beim Daraufsehen einen Spiegel abgeben, doch gegen das Licht gehalten durchsichtig sind und man durch sie hindurchsehen kann, ohne selbst gesehen zu werden.

Zum Vergolden des Glases dient eine verdünnte Lösung von Natriumaurat, die man mit einer gesättigten Lösung von Aethylen in Alkohol reducirt. Einfacher erhält man die Vergoldung durch Verwendung des zur keramischen Decoration dienenden „Glanzgold".

Hohlglas. Der Glassatz für ordinäres Flaschenglas besteht je nachdem aus Sand, Potasche oder Soda, Seifensiederasche, Holzasche, Glaubersalz, Kochsalz, Gaskalk, Kalk, Lehm, Schlacken, Basalt und anderen feldspathhaltigen Stoffen (S. 698).

Die Herstellung von Wein- und Mineralwasserflaschen geschieht wie Fig. 566 S. 711 angedeutet, nur wird eine Form angewendet, welche der Flasche die äussere Form, Inschrift u. s. w. gibt. Eine bedeutende Verbesserung ist die Herstellung von Flaschen mit Pressluft[1]).

Die sog. Millionenrisse im Flaschenglase werden nach Jensch (J. 1899) durch ungleiche Wärmevertheilung der Kühlöfen veranlasst. Die Pressung, welche die bei der Gährung der Schaumweine sich entwickelnde Kohlensäure auf die Glaswandung ausübt, beträgt rund 5 Atm.; bei Anrechnung eines Sicherheitscoëfficienten von 100 Proc. wäre dann als Grundlage der Lieferungsbedingung eine Druckfestigkeit von 10 Atm. zu betrachten. Fast alle Flaschen halten 20 Atm. aus. Gute, widerstandsfähige Schaumweinglasflaschen hatten folgende proc. Zusammensetzung:

	Buhlbach	Achern	Stockach i. B.	Friedrichsthal	Luisenthal
SiO_2	57,02	59,0	56,82	59,25	58,80
FeO		2,95	3,17	4,08	3,60
Al_2O_3	15,3	4,85	5,36	6,21	1,60
MnO		0,63	0,43	0,83	
CaO	14,5	20,60	23,68	24,60	25,10
Na_2O	9,0	5,84	6,12	4,11	6,20
K_2O	3,6	—	—	—	—
MgO	0,8	5,11	4,24	1,24	4,70

1) J. 1883, 602; 1884, 620; 1887, 802; 1890, 740.

Zur Herstellung der Bechergläser wird ein Glasballon mit möglichst dünnen Wänden geblasen, dann an ein Nabeleisen geheftet und von der Pfeife abgesprengt. Das abgesprengte Ende wird angewärmt, mit der Scheere abgeschnitten, ausgeweitet und umgebogen. Diese Art Bechergläser haben unten eine scharfkantig abgesprengte Glasstelle, von welcher aus das Glas bei Temperaturwechsel leicht springt. Man pflegt deshalb jetzt die Bechergläser in Formen mit geraden Wänden zu blasen und das Formen in Zangen zu vollenden. — Um Glasröhren herzustellen, wird zuerst ein kleiner Ballon geblasen, an welchen ein Gehilfe auf der der Pfeifenmündung entgegengesetzten Seite sein Hefteisen anheftet, und sich, rückwärts schreitend, möglichst schnell entfernt. Bei einigermaassen starken Röhren muss der Bläser während des Ausziehens fortwährend Luft einblasen und die Pfeife und folglich auch das Glas rotiren lassen. — Glasstäbe werden auf dieselbe Weise hergestellt, nur unterbleibt dabei das vorläufige Aufblasen der Glasmasse.

Pressglas. Die messingenen Formen bestehen aus zwei oder mehreren Theilen; Glasgegenstände mit enger Mündung und tiefer Höhlung werden wie das gewöhnliche Hohlglas in diesen Formen aufgeblasen. Schalenförmige Gegenstände werden gepresst, indem man die zähflüssige Glasmasse in die untere Hälfte der Form bringt und durch die obere Hälfte kräftig aufpresst, wobei die überflüssige Glasmasse durch Oeffnungen oder an den Seiten herausgepresst wird. Auf ähnliche Art stellt man massives gepresstes Glas wie Messerbänkchen u. s. w. dar. Die durch Pressen hervorgebrachten Verzierungen sind oft kunstvoller, als die geschliffenen und weit billiger herzustellen, es mangelt ihnen aber die Schärfe der Ecken und Kanten, sowie die der geschliffenen Waare eigenthümliche spiegelnde Oberfläche. Zu Pressglas nimmt man meist einen bleihaltigen Satz, z. B. ein Gemenge von 300 Sand, 110 Mennige, 10 Kreide, 70 Soda, 60 Potasche.

Hartglas. Die Erfindung des Hartglases (auch Vulkanglas genannt) durch de la Bastie (1875) erregte das grösste Aufsehen, dasselbe hat sich aber nur für sehr wenige Zwecke bewährt. Das Härteverfahren besteht im Wesentlichen in einer schnellen gleichmässigen Abkühlung des im Erweichungszustande befindlichen, bereits fertig verblasenen und geformten Glases. Durch dieselbe wird dem letzteren eine solche physikalische Beschaffenheit ertheilt, dass es besser als gewöhnliches, langsam gekühltes Glas im Stande ist, Stoss, Schlag u. dgl. zu widerstehen.

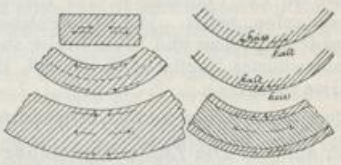
Die zu härtenden Gläser werden, nachdem sie bis zur Erweichung erhitzt sind, einer plötzlichen Abkühlung „Abschreckung" unterworfen. Als Folge der schnellen Ueberwindung des Erweichungszustandes tritt ein Zustand der molecularen Spannung im Glase ein, der seinerseits dem Hartglase seine Eigenschaften ertheilt. Die äussere Form und die Wandstärke der Gefässe haben grossen Einfluss auf den Erfolg der Härtung. Gegenstände mit dicker Wandung sind in heisseren Bädern zu härten als solche mit dünner; bei ersteren darf die Abschreckung nicht eine so plötzliche sein, die Spannungszustände würden bei bedeutenderer Wandstärke zu gross werden; der Gegenstand zerreisst oder zerspringt im Bad. Die Temperatur, welche dem zu härtenden Gegenstande vor der Härtung ertheilt werden muss, ist die Erweichungstemperatur des Glases; entweder wird dasselbe direct von der Pfeife oder nach abermaligem Anwärmen im Vorwärmofen ins Härtebad eingesenkt. Am besten haben sich die aus Fetten hergestellten Bäder bewährt. Ausserdem haben die gas- oder dampfförmigen Stoffe zur Glashärtung Verwendung gefunden, die ersteren wohl nur unbewusst, z. B. beim Glasspinnen; die hohe Biegsamkeit der Glasfäden lässt sich mit auf die kühlende, härtende Wirkung der Luft zurückführen. Für grössere oder dickere Gegenstände reicht dagegen die abkühlende Wirkung der gasförmigen Stoffe nicht aus, da ihr Wärmeleitungsvermögen nur sehr klein ist. — Beim Siemens'schen Presshartglas wird das Glas in gewöhnlicher Weise zu der erforderlichen Form und Grösse zugeschnitten und dann bis zu vollständiger Erweichung erwärmt. Dann kommt es zwischen kalte Metallplatten und wird dort nach der Dicke des Glases verschieden, aber in allen Fällen sehr schnell abgekühlt. Das Erhitzen und Abkühlen von Tafelglas gewöhnlicher Stärke dauert etwa anderthalb Minuten, von denen die ganze für das Erhitzen, die halbe für das Abkühlen erfordert wird.

Die Folge der plötzlichen Erkaltung des Glases beim Härten und der dann stattfindenden langsameren Abkühlung des Inneren ist ein Zustand der Spannung zwischen den einzelnen Glastheilchen, je nach der Form des Gefässes gleichmässig oder weniger gleichmässig wirkend. Diese Spannung ertheilt dem Hartglas die Festigkeit, Elasticität u. s. f., ist aber auch die Ursache der explosionsartigen Zertrümmerung, wenn sie an einer Stelle plötzlich entlastet wird. Ihre Handhabung erfordert daher Vorsicht.

Gerätheglas. Nach Schott (J. 1892 u. 1893) schwankt der Ausdehnungscoëfficient der Gläser ganz bedeutend. Es gelang durch doppelten Ueberfang Glas-

gegenstände von besonders hoher Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und Verletzung der Oberfläche herzustellen. Das Verbundglas ist eine Art Hartglas, aber durch zweckmässige Verschmelzung von zwei oder drei Glasarten mit bestimmten Ausdehnungscoëfficienten gewonnen. Die Spannungszustände im Verbundglase sind ähnlich wie im Hartglase. In den Figuren bedeuten die Pfeile Druck- oder Zugspannungen. Fig. 567 stellt den Zustand eines spannungsfreien Glases vor. Fig. 568 den Querschnitt eines an der Luft abgekühlten Hohlkörpers. Die Aussenhaut ist schon kalt und erhärtet, wenn sich das Innere noch in weichem Zustande befindet. Die nachfolgende Contraction der Innenschicht ist grösser als die der äusseren; erstere wird sich in Dehnung, letztere in Compression befinden. Das Glas wird aussen resistent, innen dagegen empfindlich gegen Verletzungen sein. Fig. 569 zeigt den Spannungszustand wie das plötzlich abgekühlte Hartglas ihn aufweist. Fig. 570 u. 571 zeigen den vorübergehenden Zustand der Spannung, welchen ein sonst spannungsfreier Glaskörper annimmt, wenn man ihn in kaltem Zustande in heisse Luft (Fig. 570) oder in heissem Zustande in kalte Luft bringt (Fig. 571); im ersteren Falle entsteht Druckspannung, im letzteren Zugspannung. Kalte Luft bringt daher Glas viel leichter zum Springen als heisse. — Um den Compressionszustand der äusseren Schicht des Hartglases und damit seine Widerstandsfähigkeit zu erreichen, kann man sich statt des Abkühlens an der Luft auch des Ueberfangens mit einem Glase von geringem Ausdehnungscoëfficienten bedienen. Fig. 572 stellt den Spannungszustand dar; praktisch tritt hier nur die Schwierigkeit auf, die äussere Schicht genügend dünn zu erhalten. Kochflaschen aus Verbundglas kann man, mit Anilin zum Kochen erhitzt, mit Wasser anspritzen, Glasschalen können auf freier Bunsenflamme erhitzt werden, ohne zu springen; die Lampencylinder gestatten, erhitzt, ein Besprengen mit kaltem Wasser (J. 1894, 749).

Fig. 567. Fig. 568. Fig. 569. Fig. 570. Fig. 571. Fig. 572.



Bleikrystall ist ein bleihaltiges Kaliumglas (S. 689). Früher bezeichnete man damit das gemeine (böhmische) Kaliumcalciumglas, welches auch jetzt noch zuweilen leichtes Krystallglas zum Unterschied von dem schweren bleihaltigen genannt wird. Für Bleikrystall zu klingenden Trinkgläsern und feinster Schleifwaare wird empfohlen:

Reinster Quarzsand	100	k
Reine Potasche, 90proc.	33,33	k
Feinste eisen- und kupferfreie Mennige	50	k
Kalkspath	8,66	k
Kalisalpeter	3,66	k
Braunstein als Entfärbung	100 bis 150	g
Bleikrystallscherben	100	k

In englischen Glashütten wendet man folgenden Satz an:

Geschlämmter und gut gebrannter Sand	300
Potasche	100
Mennige	150
Bleiglätte	50
Braunstein oder Arsenigsäure zum Entfärben.	

Um das Glas flüssiger zu machen, wird meist etwas Salpeter zugesetzt. Dumas empfiehlt das Krystallglas aus 300 Sand, 200 Mennige und 95 oder 100 trockener Pot-

asche zu schmelzen. Nach Benrath hat Normalkrystallglas die Formel $K_{10}Pb_7Si_{36}O_{84}$ d. i. $5K_2O$, $7PbO$, $36SiO_2$ (S. 692).

Das Krystallglas wird wie das gewöhnliche Glas verarbeitet, kann aber leichter gehandhabt werden als letzteres, weil es leichtflüssiger ist und nicht so leicht entglast, weshalb es häufiger als das gewöhnliche Glas im Feuer angewärmt werden kann. Die Krystallglasgegenstände werden sogleich in den Kühlofen gebracht und wegen der Dicke des Glases sehr allmählich abgekühlt.

Seiner geringen Härte wegen eignet es sich zum Schleifen besser als jedes andere Glas. Die Schleifbank gleicht im Wesentlichen einer Drehbank. Die Schneidescheibe ist von Gusseisen und gut abgedreht; über derselben befindet sich in einem Behälter mit Wasser angerührter und feingeschlämmter Sand, aus welchem unaufhörlich sandhaltige Tropfen auf die Schneidescheibe fallen. Die geschliffenen Stellen werden auf der steinernen Glättscheibe weiter behandelt, dann auf der Polirscheibe aus Lindenholz, deren Holzfasern in der Richtung der Drehungsachse laufen, polirt. Die letzte Politur erhalten die Gläser erst auf der Bürstscheibe, welche 2 m im Durchmesser und 10 cm Breite auf dem Umfange hat. Man trägt auf diese Bürste mit Wasser angerührtes Englischroth, Tripel, Zinnasche oder Zinkweiss auf und polirt das so geschliffene Glas fertig.

Optisches Glas. Schott (J. 1888 u. 1890) stellt für optische Gläser folgende Forderungen auf: 1. Die Zusammensetzung des Glases muss so geregelt sein, dass es in der Schmelzhitze die Gefässwände nicht zu stark angreift und fremde Theilchen in seine Masse aufnimmt. — 2. Es muss sich durch energisches Rühren während des geschmolzenen Zustandes homogen, d. h. frei von fadenförmigen Streifen anderer Brechung als die Hauptmasse (Schlieren, Wellen) herstellen lassen. Diesem Anspruche entgegen wirken solche Elemente im Glase, welche bei dem hohen Hitzegrade in Dampfform entweichen. — 3. Es muss das Glas während der Abkühlung und im Schmelzprocess sich frei von Trübungen, Krystallausscheidungen und Bläschen herstellen lassen [1]). — 4. Es muss das Wiedererweichen bis zu eben beginnender Schmelzung ertragen, ohne Trübungen und Krystallausscheidungen zu zeigen. Dieser Process ist nöthig, um einem rohen Glasstück die zu seiner Verwendung passende Form in weichem Zustande zu geben. — 5. Es muss sich durch ein geeignetes Kühlverfahren frei von Spannung herstellen lassen. — 6. Es muss genügende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse bieten, darf also vor allen Dingen durch einen dauernden Niederschlag von Wasser auf seiner Oberfläche nicht hygroskopische Eigenschaften zeigen. — 7. Es muss farblos sein. — 8. Es muss genügende Härte haben, um Schleifen, Poliren und genaueste Formgebung der brechenden Fläche zu gestatten.

Beim Schmelzen des optischen Silicatglases wird der gut getrocknete Schmelzhafen innerhalb 4 bis 5 Tagen allmählich zur Rothglut erhitzt und in den Schmelzofen gebracht. Dort wärmt man ihn innerhalb 5 bis 6 Stunden, anfangs bei reducirendem gleichmässig im Ofen vertheiltem Feuer bis zur Schmelzhitze an und legt dann zuerst die von früheren Schmelzungen erübrigten Glasbrocken ein. Nachdem diese geschmolzen sind, verglast man die Innenwand des Hafens unter Anwendung eines grossen eisernen Löffels mit diesem Glase und legt den Satz ein. Wenn diese sog. erste Lage eingeschmolzen ist, so folgen einige weitere, bis der Hafen gefüllt ist. Vor der letzten Einlage ist es zweckmässig, das Glas zu „blasen"; eine Rübe oder Kartoffel, die sich an einer Eisenstange befindet, wird auf den Boden des mit dem Glase gefüllten Hafens geführt und entwickelt dort so heftig Wasserdampf, dass eine tüchtige Durchmischung stattfindet. Es folgt nun das Lauterschmelzen; dieses erfolgt bei sehr hoher Heizwirkung des Ofens, damit alle Quarzkörnchen zum Verschmelzen und die im frisch eingeschmolzenen Glase vorhandenen Gasblasen zur Entweichung gebracht werden. Die Dauer dieser Schmelzperiode ist je nach der Glasart verschieden, in der Regel etwa 6 bis 8 Stunden. Glaubt man das Glas in richtiger

1) Fehler im Glase können entstehen durch unvollständiges Mischen, durch ungenügende Hitze beim Schmelzen, durch schlechte Zusammensetzung und durch Temperaturschwankungen bei der Läuterung. Enthält das Glas bei der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen Quarz, umgeben von stark lichtbrechendem Thonerdesilicat, so stammen diese Knoten vom Hafen her. Quarz ohne diese Wolke lässt auf unrichtige Zusammensetzung oder Mischung schliessen. Sinkt bei der Läuterung die Temperatur, so treten Entglasungen, Ausscheidungen von Wollastonit, Augit, zuweilen aber auch von Kieselsäure als Tridimit auf. (J. 1890, 743.)

Schmelzung zu haben, so mässigt man die Feuerung eine Zeit lang, entfernt durch das sog. Abfeinen die theilweise auf der Oberfläche sich ansammelnden thonerdereichen Antheile und legt den zum Rühren zu verwendenden, aus Thon hergestellten, rothwarmen Hohlcylinder (Rührer) von etwa 10 bis 12 cm Durchmesser und der Höhe des Hafens als Länge ins Glas und lässt die durch seine poröse Beschaffenheit sich entwickelnden Gasblasen aufsteigen. Sobald dies nach etwa 1 Stunde geschehen ist und das Glas eine etwas mässigere Wärme angenommen hat, beginnt man mit dem ersten Rühren. Zu diesem Zwecke muss man in den Obertheil des tellerförmig erweiterten, mit einem quadratischen Loch versehenen Rührers von aussen ein Vierkantstück einführen, welches sich am Ende eines innen mit Wasser gekühlten Rohres befindet. Mittels dieses auf einer ausserhalb des Ofens befindlichen Rolle laufenden Geräthes beginnt man nun stetig den Rührer durch das Glas durchzuführen und dafür zu sorgen, dass sowohl eine Durchmischung der Masse in der wagrechten wie in der senkrechten Richtung stattfindet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde bläst man an der Glasmacherpfeife ein kleines Probefläschchen auf, um sich von dem Reinheitszustande der Masse zu überzeugen. Sind noch Bläschen im Glase, so wiederholt man alle 3 Stunden diese Probe, bis es den gewünschten Zustand der Reinheit hat. Dann aber muss das letzte Fertigrühren, welches je nach der Glasart 3 bis 5 Stunden dauert, vorgenommen werden. Ist die Erkaltung so weit gekommen, dass der Rührer sich nur noch schwer und langsam durch die Masse bewegen lässt, so hebt man ihn aus dem Hafen, öffnet möglichst schnell das für gewöhnlich durch einen grossen, an einer Winde hängenden Scharmottestein geschlossene Hafenthor und hebt mit einer grossen fahrbaren Zange den Hafen aus dem Ofen und fährt ihn auf einen Scharmottestein; dort kühlt er zunächst $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde freistehend ab; wenn dann die Beweglichkeit der Glasmasse genügend nachgelassen hat, bringt man ihn in denselben Temperofen, in welchem vorher der zur nächsten Schmelzung dienende Hafen vorgewärmt worden war. Hier kühlt er während weiterer 3 Tage völlig ab und sein Inhalt zerspringt gewöhnlich in viele grössere und kleinere Stücke. Diese werden nun auf ihren Bruchflächen möglichst sorgfältig durchsucht. Die schlierigen Partien werden durch Abschlagung beseitigt und die erhaltenen, scheinbar guten Stücke dem Senkprocess unterworfen. Dieser hat die Aufgabe, den unförmig gestalteten, gesprungenen Stücken eine brauchbare, regelmässige quadratische oder runde Plattenform zu geben. Es geschieht dies durch Wiedererwärmen des Glases in Scharmotte-Hohlformen bis zum beginnenden langsamen Schmelzen in einem langen, kanalartigen Ofen, an dessen einem Ende reichliche Rothglut herrscht und dessen anderes Ende nicht zu heiss ist, um das Einschieben der Scharmotteformen mit einliegendem Glasstück zu gestatten. Nachdem die Scharmotteformen von dem erweichten Glas ausgefüllt sind, werden sie in einen Kühlofen gebracht, der etwa 1 bis 1,5 t Glas in Platten fasst, dort aufgeschichtet und innerhalb 10 bis 12 Tagen abgekühlt. Nach der Abkühlung werden die rohen Glasplatten aus den Formen entfernt, mehrere neben einander stehend, mittels Gyps in eisernen Rahmen festgekittet und an 2 gegenüberliegenden Seiten zur Durchsicht anpolirt. Die so untersuchungsfähig gemachten Platten werden auf Homogenität (Schlieren) genau geprüft und sind dann in der Beschaffenheit, in welcher der grösste Theil des optischen Glases in den Handel kommt. Man ist zufrieden in der Fabrikation, wenn von der ursprünglich für eine Schmelzung aufgewendeten Glasmenge durchschnittlich der fünfte Theil in brauchbaren Platten erübrigt.

Strass. Die Herstellung künstlicher Edelsteine oder Amausen hatte schon früh in Aegypten und Griechenland eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bildete sich die Herstellung künstlicher Edelsteine zu einem besonderen Industriezweige heran, um dessen Emporblühen sich Strasser in Wien besonders verdient machte. Durch die Fortschritte der Chemie hat man es heutzutage so weit gebracht, dass man alle Edelsteine, mit Ausnahme des edlen Opals, nachzuahmen im Stande ist. Man nennt die zur Fabrikation der künstlichen Edelsteine dienende Masse Strass oder Mainzer Fluss. Die Grundlage dieser Edelsteine ist farbloser Strass; Donault-Wieland fand bei der Analyse von farblosem Strass:

Kieselsäure	38,1 Proc.
Thonerde	1,0
Bleioxyd	53,0
Kali	7,9
Borax und Arsensäure . .	Spuren

Diese Analyse führte zu der Formel $(3K_2O, 6SiO_2) + 3(3PbO, 6SiO_2)$. Neuerdings stellt man den Strass auch unter Zusatz von Wismuth (als Oxyd oder Nitrat) und von Thallium (gewöhnlich in Form von Nitrat) dar.

Durch Färben des Strass werden die in der Natur vorkommenden Edelsteine nachgeahmt. Topas wird z. B. erhalten aus weissem Strass 1000, Antimon 40, Goldpurpur 1; oder Strass 100,

Eisenoxyd 1. — Rubin lässt sich aus der Topasmasse darstellen, indem man 1 Th. derselben mit 8 Th. Strass schmilzt und die Temperatur des Ofens 30 Stunden lang erhält. Einen weniger schönen Rubin erhält man aus Strass 1000 und Mangansuperoxyd 25. — Smaragd: Strass 1000, Kupferoxyd 8, Chromoxyd 0,2. Durch grösseren Zusatz von Kupferoxyd und Chromoxyd und indem man zugleich etwas Eisenoxyd zusetzt, lässt sich der grüne Ton abändern und ein dunklerer Smaragd erzeugen, welcher Aehnlichkeit mit dem Peridot hat. — Saphir wird erhalten aus Strass 1000, reinem Kobaltoxyd 15. — Amethyst: Strass 1000, Mangansuperoxyd 8, Kobaltoxyd 5, Goldpurpur 0,2. — Aquamarin oder Beryll aus Strass 1000, Antimonglas 7, Kobaltoxyd 0,4. — Karfunkel oder syrischer Granat aus Strass 1000, Antimonglas 500, Goldpurpur 4, Mangansuperoxyd 4.

Buntglas. Man unterscheidet solches Buntglas, welches durch seine ganze Masse hindurch gefärbt ist und solches, bei welchem ein ungefärbtes Glas mit einer Schicht des gefärbten Glases überzogen ist, Ueberfangglas genannt. Letzteres Verfahren wendet man besonders bei solchen Metalloxyden an, welche die Glasmasse so stark färben, dass dieselbe schon bei geringer Dicke fast undurchsichtig erscheint. Indem die dünne Schicht des gefärbten Glases stellenweise hinweggeschliffen oder durch das Sandstrahlgebläse hinweggeblasen wird, erhält man eine beliebte Verzierung geschliffener Glaswaaren.

Zur Herstellung des Ueberfangglases bringt man in den Ofen zwei Glashäfen, in den einen farbloses Glas, in den anderen das gefärbte Glas, das zum Ueberfangen dienen soll. Zum Ueberfangen von Hohlglas verarbeitet man das rothe Glas in dem Hafen zu Zapfen, welche nun bei der Arbeit im Glasofen so weit erhitzt werden, dass man davon Stücke mit der Scheere abschneiden kann. Man unterscheidet Ueberfangen von Aussen und Ueberfangen zwischen zwei Schichten. Im ersteren Falle wird ein weisser Glasklumpen an die Pfeife genommen und mittels eines flachen eisernen Werkzeuges, des Streicheisens, das abgeschnittene Stück rothen Glases durch Streichen und Anwärmen so gleichförmig als möglich ausgebreitet. In dem zweiten Falle wird nur eine sehr kleine Menge weissen Glases herausgenommen, auf dieser das rothe Glas ausgebreitet und über diesem durch Eintauchen in weisses Glas ein genügend grosser Glasklumpen gebildet. Wird nun der Kolben aufgeblasen, so dehnen sich beide Gläser gleichmässig aus. —

Dahin gehören auch das neuerdings im Handel vorkommende schöne Metallglas und das Hohlglas mit goldigem Schimmer; letzterer wird durch mit Silber gelbgefärbtes Ueberfangglas erzeugt (J. 1891, 758).

Rothe farbige Gläser erzeugt man durch Goldpurpur, durch Kupfer- und durch Eisenoxyd. Vermittels Goldpurpur wird, wie S. 695 bemerkt, das Gold- oder echte Rubinglas erzeugt. Eisenoxyd erzeugt ein häufig angewendetes Roth. Selenglas S. 696.

Nach Angabe der gräfl. Schaffgott'schen Josephinenhütte (J. 1889) wird vollständig durchscheinendes, zur unmittelbaren Verarbeitung zu Hohlglas geeignetes massives Kupferrubinglas dadurch hergestellt, dass im offenen Hafen folgender Satz geschmolzen wird:

2000	Th.	feiner Kies,
400	„	Mennige,
600	„	Potasche,
100	„	Kalk,
20	„	phosphorsaurer Kalk,
20	„	Weinstein,
20	„	Borax,
9	„	Kupferoxydul,
13	„	Zinnasche.

Andere setzen Arsen zu (J. 1895, 734).

Hämatinon. Die Alten bezeichneten damit eine zu Prunkgefässen, Mosaiken u. dgl. angewendete rothe Glasmasse, welche in den pompejanischen Nachgrabungen gefunden wird. Pettenkofer stellte das Hämatinon dar durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Kalk, gebrannter Magnesia, Bleiglätte, Soda, Kupferhammerschlag und Eisenhammerschlag (S. 694). Als ein Theil der Kieselsäure in der Mischung durch Borsäure ersetzt wurde, erhielt man eine Masse, welche nach dem Schleifen und Poliren Krystallisationen von grosser Schönheit in einem dunkelrothen, fast schwarzen Grunde zeigte. Der bläulich dichroitische Schimmer auf dunklem Grunde ist mit dem Schimmer von Sternen auf nächtlichem Hintergrund zu vergleichen, weshalb Pettenkofer dieser boraxhaltigen Masse den Namen Astralit gab (J. 1875, 699).

Aventurin. Bräunliche Glasmasse, in welcher krystallinische Flittern von metallischem Kupfer fein vertheilt sind. Pettenkofer hat Aventuringlas aus Hämatinon dadurch dargestellt, dass er der schmelzbaren Hämatinonmasse so viel Eisenfeile zumischte, dass etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reducirt wurde. Frisch geschmolzen ist das Glas tief grünschwarz, beim langsamen Abkühlen geht es in Aventuringlas über (vgl. S. 695).

Durch reichlichen Zusatz von Kaliumchromat zum Glassatz lässt sich in Folge der Abscheidung von Flittern aus Chromoxyd Chrom-Aventurin darstellen, ein Glassatz, der indessen von Wächter im J. 1849 schon zu Porzellanglasur in Vorschlag gebracht worden war (J. 1876, 640).

Schwefelrubin wird in böhmischen Glashütten hergestellt (J. 1896). Ein bleifreier Satz für weisses Glas verlangt auf 100 k reinsten Quarzsandes 10 k Schwefelblüthe und 1 bis 2 k Holzkohle. Je nach der Tiefe der gewünschten Farbe und namentlich der Wandstärke der herzustellenden Gläser wird der Zuschlag von Kohle innerhalb dieser Grenzen wechseln. Das zuerst in den gedeckten Hafen eingelegte Gemenge, den Hafen nur halb füllend, muss vollkommen lauter geschmolzen sein, ehe die nächste kleine Menge eingetragen wird. Nach Füllung des Hafens wird das Rubinglas wie das weisse Glas verarbeitet, und es bedarf nicht des Anwärmens, Anlaufens der Farbe, wie die Gold- und Kupferrubine, es ist rubinroth nach dem ersten Erkalten, verändert die Farbe auch nicht bei mehrmaligem Anwärmen während der Arbeit. Als Beispiel eines Gemenges für Cathedralglas und glattes geblasenes Tafelglas, auch Hohlwaare und Butzenscheiben mit tief rother Farbe kann folgende Vorschrift gelten:

Reinster Quarzsand	100 Th.
Calcin. Ammoniaksoda	50
Weisser Marmor	25
Schwefelblüthe	10
Kohle	1,50

Topasgelb erhält man durch antimonsaures Kali oder auch Antimonglas. Die Gelbfärbung durch Silber wurde bereits S. 695 erwähnt. Goldgelbes Glas erhält man durch Zusatz von Anthracit, das schöne Annagelb mit Uranoxydnatron. — Das Kaisergelb mit Schwefelcadmium ist durch Ueberfang hergestellt. Von den mittels Silber gefärbten Gläsern unterscheidet sich das Cadmiumglas durch seine satte grünlichgelbe Färbung[1]).

Uranoxyd gibt grünlichgelbes fluorescirendes Glas. Ordinäres ins Braunrothe sich ziehendes Gelb wird durch Eisenoxyd erhalten. Blau wird erzeugt durch Kobaltoxyd, seltener durch Kupferoxyd; Grün durch Chromoxyd, Kupferoxyd und endlich Eisenoxydul, welches letztere indessen ein Grün von wenig Feuer und Reinheit liefert.

Zur Herstellung grüner Gläser werden z. B. folgende Sätze empfohlen:

Hellgrün.		Pompadourgrün.	
Sand	100 Th.	Sand	100 Th.
Potasche	36	Potasche	36
Kalk	14	Kalk	13
Salpeter	1	Uranoxyd	0,75
Uranoxyd	1,50	Kupferoxyd, schwarzes	0,38
Arsenik	0,12	Eisenoxyd, rothes	0,75
		Manganoxyd	0,20
		Arsenik	0,12

Violett durch Manganoxyd (Braunstein und Salpeter); Schwarz durch viel Eisenoxydul, namentlich mit einem Zusatze von Kupferoxyd, Braunstein und Kobaltoxydul; ein schöneres Schwarz erhält man durch Iridiumsesquioxyd.

Für schwarzes Glas, sog. Hyalith, zu Trauerschmuck u. dgl. wird folgender Satz empfohlen:

Sand	100 Th.
Mennige	82
Potasche	38
Salpeter	8
Kobaltoxyd	8
Hochproc. Braunstein	8
Eisenhammerschlag	12
Kupferoxyd	12
Glasbrocken	40 bis 50

1) Vgl. J. 1889, 790; 1890, 748; 1891, 756.

Atlasglas. Die aus Farbenglas geblasenen Gefässe erhalten durch weiteres Ausblasen in einer Metallform eine Art Relief, d. h. vertiefte Streifen, Reihen von kleinen napfartigen Vertiefungen u. dgl. Dann kommt ein Ueberfang von klarem Krystallglas über das Farbenglas. Derselbe legt sich auf die glatten, ebenen Stellen glatt an, dringt und schmiegt sich aber nicht in die flachen Vertiefungen, welche als mit Luft gefüllte Hohlräume bleiben. Nachdem das Gefäss durch Auszwacken, muschelartiges Ausbiegen des Randes vollendet und mit Füssen und Henkeln versehen worden und die Kühlung vorbei ist, wird die äussere Fläche matt geätzt. Das gibt das atlasartige, die Lufträume verändern dazu noch weiter die Grundfarbe des Glases. Resedagrün, Heliotropviolett, Granatroth, Jonquillengelb sind die beliebtesten Farben dieses hübschen Glases (J. 1887, 801).

Perlmutterglas. Luxusgläser, welche aus hellem, halbopakem Beinglas mit Krystallüberfang bestehen. Unter dem klaren Ueberfang schillert das nur schwach weiss getrübte Glas opal- oder perlmutterartig hindurch. Oft hat das Perlmutterglas auch einen feinen leichten Farbton, bläulich, grünlich, gelblich, und dann ist die Wirkung noch schöner. Die Trübung des Perlmutterglases tritt erst bei dem Abkühlen und Wiederanwärmen des an der Pfeife befindlichen Kölbchens ein, darauf folgt dann der Ueberfang. Häufig werden Perlmuttergläser in cannellirten, gerieften, gekuppten Mustern aus Vorblasformen gearbeitet, und auf deren vielgestaltigen Oberflächen schillert das Farbenspiel besonders schön (J. 1895).

Glasmalerei. Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde gefärbte Glasflüsse in fein geriebenem Zustande auf eine Glasfläche aufgetragen werden, so können sie bei mässiger Hitze, bei der die Glastafel noch nicht zum Schmelzen kommt, dergestalt eingeschmolzen werden, dass sie eine dauerhafte Malerei darstellen. Da die farbigen Glasflüsse durchsichtig oder doch durchscheinend sind, so werden alle Glasmalereien auf durchfallendes Licht berechnet. Die Farben sind Metalloxyde, zum Theil dieselben, die man auch zum Färben des Strass anwendet. Da den durch Einbrennen erzeugten Farben die Reinheit und das Feuer abgeht, so bedient man sich auch des farbigen und überfangenen Tafelglases, und bringt durch Einbrennen geeigneter dunkler Farben die nöthigen Schattirungen hervor. Die jetzigen Glasgemälde sind demnach Vereinigungen von wirklichen Glasmalereien und Glasmosaik. — Weber empfiehlt auch für Glasmalereien ein widerstandsfähiges Glas (J. 1890).

Für reines Weiss benutzt man Zinnoxyd und antimonsaures Kali, zu Gelb Neapelgelb oder Antimongelb, dann ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, von Antimonsäure und Eisenoxyd, oder Chlorsilber oder Silberoxyd oder ein Gemenge von Schwefelsilber mit Schwefelantimon. Bleichromat und Baryumchromat geben ein nicht durchsichtiges Hellgelb. Zu Roth dient reines Eisenoxyd (Wangenroth), Goldpurpur und ein Gemenge von Goldoxyd, Zinnoxyd und Chlorsilber. Braun erhält man mit Hilfe von Manganoxyd, gelbem Ocker, Umbra oder Ferrochromat. Zu Schwarz verwendet man Iridiumoxyd, Platinoxyd, Kobalt- und Manganoxyd, zu Blau Kobaltoxyd oder Kalium-Kobalt-Nitrit, zu helleren Tönen ein Gemenge von Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Thonerde, zu Grün Chromoxyd und Kupferoxyd. Die Flüsse bestehen aus Kieselsäure, Mennige und Borax. Die mit dem Flussmittel auf das Innigste gemischte Farbe wird als feinstes Pulver mit einem Bindemittel zusammengerieben, welches aus dem Pinsel fliesst, am Glase fest anhaftet und sich im Feuer vollständig verflüchtigt, ohne aufzublähen oder rissig zu werden. In neuerer Zeit wendet man Terpentinöl an, rectificirtes und verdicktes; ersteres nennt man Dünnöl, letzteres Dicköl, ferner Lavendelöl, Bergamottöl und Nelkenöl. Das Einbrennen geschieht in Muffelöfen.

Besondere Glassorten. Schmelzglas (Email) ist ursprünglich eine Glasmasse, welche durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht ist. Man oxydirt eine Legirung aus 15 bis 18 Th. Zinn und 100 Th. Blei durch Erhitzen bei Zutritt der Luft, pulvert das Oxyd und schlämmt es hierauf. Das so erhaltene Gemenge von Zinnoxyd und Bleioxyd (Bleistannat) wird mit einer Glasmasse gefrittet.

Beinglas, ein milchweisses, schwach durchscheinendes Glas, welches zu Lampenschirmen, Thermometerscalen u. dgl. verwendet wird, erhält man durch Versetzen von weissem Hohlglase mit 10 bis 20 Proc. weissgebrannter Knochen. Das Glas ist nach dem Schmelzen vollkommen klar, erhält aber die milchweisse Farbe, wenn bei dem Verarbeiten mit der Pfeife angewärmt wird, um so mehr, je öfter die Anwärmung geschieht. Es lassen sich auf diese Weise die Gläser von einer durchscheinenden Opalfarbe bis zum gesättigten Milchweiss färben. Beinglas lässt das Licht mit rother Farbe durch.

Alabaster- oder Opalglas, auch Reis- oder Reissteinglas genannt, zeigt nicht den röthlichen Schein des mit Calciumphosphat bereiteten Glases. Das Alabasterglas ist ein sehr kieselsäurereiches, unvollkommen geschmolzenes Glas, dessen Trübung von unaufgelösten Theilen herrührt; nach Reich (J. 1899) von $14Al_2F_6 . 7Al_2O_3 . 60SiO_2$. Man wendet bei der

Darstellung meist denselben Satz wie zu Krystallglas an; so wie aber der Satz geschmolzen ist, wird das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann ein neuer Posten eingeschmolzen, so wird das kalte abgeschreckte Glas darauf abgegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das niedergeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Die unaufgelösten Theilchen der Glasmasse, welche die Trübung bewirken, dürfen nur mikroskopisch und weder deutlich unterscheidbare Körner noch Bläschen sein.

Alabastergläser schüren leicht aus, wenn man nicht beste, höchstprocentige Potasche nimmt; auch ist es nöthig, die Gemenge in einen Ofen, in welchem zugleich auch andere Glassorten abgeschmolzen werden, mehrere Stunden später einzulegen, da sie sich sonst ausschüren würden. Ein öfteres Anwärmen des Glasstückes vermehrt die Opacität, da dieselbe wesentlich ein Entglasungsprocess ist. Praktische Glassätze sind:

1. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.) . . .	40
Borax	5
Federweiss	5
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

2. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.) . . .	43
Kaliumsalpeter	4,5
Geglühter Guano . . .	5,7
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

Durch Zusatz färbender Metalloxyde erhält man verschiedenartig gefärbte Reisgläser, die gebräuchlichsten sind: Türkis durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd in einem Alabastergemenge. Chrysopras durch Zusatz von 480 g rein. Kupferoxyd und 720 g lichtgelbem Uranoxyd-Natron. Beryll durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd und 280 g lichtgelbem Uranoxyd-Natron (J. 1897, 710). — Ein starker Zusatz von Knochenasche, geglühtem Guano o. dgl. gibt die sog. Beingläser, die weissen als Milchglas bekannt, die mit geringen Mengen Metalloxyden gefärbten als Aurora, Isabell, Cölest, Seladon, Rehgrau, Bismarckbraun, Neugrau o. dgl. Glassätze für Milchglas sind:

Reinster Quarzsand . . .	100 k
Potasche (95proc.) . . .	40
Geglühter Guano . . .	25
Kaliumsalpeter	4,5
Milchglasbrocken nach Vorrath.	

Reinster Quarzsand . . .	100 k
Potasche (95proc.) . . .	35
Knochenasche	27
Borax	5
Mennige	5

Kryolithglas (Heissgussporzellan, *hot-cast-porcelain*) wird nach Williams erhalten durch Schmelzen eines Satzes von

67,19 Proc. Kieselsäure,
23,84 „ Kryolith und
8,97 „ Zinkoxyd.

Ein österreichisches Kryolithglas enthielt nach Weinreb (J. 1885):

Kieselsäure	78,00 Proc.
Thonerde	3,12
Eisenoxyd	Spur
Manganoxydul	Spur
Kalk	3,87
Natron	9,46
Kali	4,35
Fluor	3,77

Fischer empfiehlt folgende Spathglassätze als praktisch bewährt:

	I	II	III
Sand	100	100	100
Flussspath	20	20	20
Feldspath	36	34	80
Soda	16	20	20
Potasche	12	8	6
Salpeter	6	5	5
Mennige	6	5	5
Kryolith	—	6	—
Thonerdehydrat . .	—	—	8

Seiner Ansicht nach ist wesentlich für die Trübung des Glases nur das im Kryolith enthaltene Fluoraluminium, welches allein als Trübungsmittel des Kryoliths anzusehen ist. (Vgl. J. 1889, 791; 1891, 757.)

Mousselinglas ist ein Tafelglas, welches durch einen undurchsichtigen Grund in mattem Weiss verziert ist. Dasselbe verdankt sein Matt einer aufgefritteten dünnen Schicht von bleihaltigem Krystallglas, oder es ist ein mit einer dünnen Emailschicht überzogenes Glas. Die Mischung des belgischen Email ist z. B. 100 Th. Sand, 110 Th. Mennige, 110 Th. Krystallglasbrocken, 35 Th. Borax (entwässert), 25 Th. Zinnasche.

Achatglas erhält man, indem man verschieden gefärbte Glasstücke mit einander bis zum Zähflüssigwerden erhitzt, wenig umrührt und sofort verarbeitet.

Eisglas *(verre craquelé)* zeigt auf der Oberfläche eine durch natürliche Sprünge hervorgebrachte Zerklüftung. Diese Sprünge werden durch Eintauchen des fertigen, noch glühendheissen Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, durch Anwärmen unschädlich gemacht und durch Aufblasen des Gegenstandes geöffnet, so dass das Ganze das Aussehen einer im Aufthauen begriffenen Eismasse hat. Zuweilen werden die zwischen den Klüften stehen gebliebenen Erhöhungen noch etwas rauh geschliffen.

Irisirendes Glas. Seit 1872 kommen Glassachen mit schöner in Regenbogenfarben schillernder Oberfläche vor. Solches irisirendes Glas wurde zuerst von Brianchon dadurch hergestellt, dass er die betreffenden Gegenstände (Briefbeschwerer, Wassergläser u. dgl.) mit einem goldhaltigen Wismuthoxydflusse in so dünner Schicht überzog, dass sie im durchfallenden Lichte fast unmerklich bleibt, im reflectirten Lichte aber die Regenbogenfarben zeigt. Nach Weisskopf kann man durch Einwirkung der Dämpfe von Chloriden bei hoher Temperatur irisirendes Glas erhalten, für geschliffene Sachen verwendet man aber in österreichischen Hütten einen dünnen Goldüberzug (vgl. J. 1878, 575).

Glasincrustationen entstehen, wenn Reliefgegenstände aus schwachgebranntem, unglasirtem weissem Thon oder aus Specksteinmasse zwischen glühend auf einander gelegte Bleiglasschichten eingeschlossen werden. Durch die eingeschlossene dünne Luftschicht erhält der Reliefgegenstand das Ansehen von mattem Silber. Hat der Glasüberzug eine passende gelbe Farbe, so erhält der Gegenstand das Ansehen von mattem Golde. Aehnlich ist das Atlasglas.

Filigranglas. Mit Faden- oder Petinetglas (Filigranglas) bezeichnet man jene Glasarbeiten, deren Körper neben einander hinlaufende oder scheinbar gewebeartig sich kreuzende, weisse oder farbige Fäden zeigen. Bei der Herstellung von Petinetglas taucht man Stäbe von undurchsichtigem oder farbigem Glase in undurchsichtiges Glas und zieht dieselben so dünn, als man sie zu der jedesmaligen Verwendung haben will. Das reticulirte Glas (Laticinioglas) enthält aus kleinen Luftbläschen gebildete netzförmige Gewebe eingeschlossen.

Millefiori nennt man die mosaikartigen Glasarbeiten (Briefbeschwerer, Messerschalen, Stockknöpfe u. s. w.), bei denen die mannigfaltigsten farbigen Muster in eine Umhüllung von Krystallglas eingeschlossen sind. Die Herstellung des Millefioriglases beruht ebenso wie die des Petinetglases auf dem Umstande, dass ein Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im zähflüssigen Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Rollt man z. B. einen Glasstab von rother Farbe und taucht denselben sodann nacheinander in weisses, blaues und grünes Glas, so wird der Stab auf dem Querdurchschnitte einen rothen Kern mit einem weissen, blauen und grünen Ringe umgeben zeigen. Wird dieser runde Stab im erhitzten Zustande an den Seiten mit einem eisernen Instrumente regelmässig eingedrückt, so wird er im Querschnitt einen Stern bilden, der eine rothe Scheibe mit farbigen Zickzacklinien umgeben enthält.

Glasperlen. Man unterscheidet massive oder geschmolzene, und hohle oder geblasene Perlen. Die erstern führen auch den Namen Venetianer Perlen, weil sie früher vorzugsweise in Venedig gefertigt wurden. Bei der Herstellung der kleinen Venetianer Perlen bedient man sich der in den Glashütten auf der Insel Murano bei Venedig verfertigten hohlen Glasstängelchen oder Glasröhrchen, die 1 cm etwa dick sind und deren Höhlung ungefähr den dritten oder vierten Theil ihrer Dicke weit ist. Diese Röhren bestehen theils aus weissem und gefärbtem Beinglas und theils aus mit Zinnoxyd bereitetem Emailglas, welches durch Zusatz färbender Metalloxyde mit allen möglichen Farben versehen werden kann (vgl. S. 718).

Um aus diesen Röhren Glasperlen herzustellen, werden die Röhren in kleine Stückchen zerlegt. Man wirft die Glasstückchen in ein Gefäss, in welchem sich Kohlenpulver befindet und rührt sie darin um, damit ihre Höhlung mit Kohlenpulver sich anfüllt und dadurch das Zuschmelzen verhindert wird. Darauf bringt man sie in fast bis zum Glühen erhitzte weite eiserne Gefässe mit flachem Boden und rührt sie mit einem eisernen Spatel um, so dass die scharfen Kanten der Stückchen sich abrunden. Auf den meisten Hütten werden jetzt die Glasstückchen in einem über dem Feuer befindlichen kaffeetrommelähnlichen Apparat abgerundet.

Hohle Perlen. Jaquin (1656) schuppte Weissfische ab und nannte die Mischung der Schuppen mit Wasser orientalische Perlenessenz *(Essence d'orient)*. Die Perlen werden aus Glasröhren von verschiedener Dicke geblasen. Das Ausbrechen der Oeffnungen bei den feinen Sorten geschieht wechselweise mit den Röhren selbst, deren eine immer zu diesem Ende an die bereits geformte Perle angeschmolzen wird. Dann wird ihre innere Fläche mit Perlenessenz überzogen. Es gehören mehr als 8000 Fische dazu, um 1 k Schuppen zu erhalten und diese geben noch nicht ganz 120 g der Perlenessenz, so dass mithin 40 000 Fische zu 1 k dieser Essenz erforderlich sind. Um die Perlen auf ihrer Innenseite damit zu überziehen, saugt man etwas Essenz in die Perle und bewegt sie dabei nach allen Seiten.

Nach Heckert (Petersdorf) wird Perlmosaik mit gelochten Perlen dadurch hergestellt, dass man das Mosaik zunächst als Perlstickerei ausführt, diese mit der Vorderseite entweder mit Kitt oder Email auf die zu verzierenden Gegenstände aufklebt und sodann bei Anwendung von Kitt nach Erhärten desselben das Gewebe und die Fäden der Stickerei wegsengt, bei Anwendung von Email durch Brennen die Perlen mittels des Emails anschmilzt und dabei das Gewebe und die Fäden der Stickerei verbrennt. Die so hergestellten Verzierungen sind sehr schön.

Glasätzen. Das Aetzen in Glas ist im J. 1670 von Schwankhardt (oder Schwanhard) erfunden worden. Nach Piil besteht der zweckmässigste Radirgrund aus einer Auflösung eines geschmolzenen Gemenges von Asphalt und Walrath in Terpentinöl (Strichgrund) oder eines Gemenges von 1 Th. Asphalt mit 1 Th. Colophonium und so viel Terpentinöl, bis die Masse ungefähr Syrupconsistenz erhält (Deckgrund). Die zu ätzende Glasplatte wird mit dem Aetzgrund überzogen, mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben, damit man die flüssige Flusssäure aufgiessen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Striche die hinreichende Tiefe erlangt haben. Die geätzte Platte wird gewaschen und durch Erwärmen und Behandeln mit Terpentinöl von dem Deckgrunde befreit.

Das Glasätzen zu decorativen Verzierungszwecken wird gleichsfalls mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt. Nach dem Verfahren von Tessié du Motay erzeugt man die Säure am besten in einem Bade aus 250 g Fluorwasserstoff-Fluorkalium, 1 *l* Wasser und 250 g gewöhnlicher Salzsäure. — Zum Mattätzen und zum Mattschreiben auf Glas empfiehlt Kessler eine Lösung von Fluorammon, die zum Zeichnen von Flaschen, Cylindern, Röhren u. s. w. gute Dienste leistet (vgl. J. 1883, 605; 1884, 625; 1896, 691).

Zum Mattätzen des Glases werden nach Reinitzer (J. 1886, 533) durchweg Lösungen saurer Alkalifluoride verwendet. Damit das Matt in verschiedenen Tönen aufgeätzt wird, um Bilder, z. B. Landschaften, herstellen zu können, ätzt man, um einen im durchfallenden Lichte möglichst dunklen Ton zu erzielen, ein und dieselbe Stelle 2mal hinter einander matt. Bei einmaliger Aetzung erhält man einen helleren Ton und für noch hellere Töne wird die einmal geätzte Fläche ein oder mehrere bis zu 9mal mit verdünnter wässeriger Flusssäure klar geätzt.

Betrachtet man eine solche einmal geätzte Glastafel bei mässiger Vergrösserung unter dem Mikroskope, so erblickt man eine sehr gleichmässige Aneinanderreihung von Vertiefungen und Erhöhungen, welche Krystallgestalt haben. Am Rande der mattirten Fläche werden diese Krystalle spärlicher, sind dafür aber besser ausgebildet, so dass man ihre Gestalt leicht erkennen kann. Fig. 573 stellt den Rand einer solchen Aetzung aus der Pester Anstalt bei 450facher Vergrösserung dar. Die vorherrschenden Krystalle sind hexagonal und stimmen vollkommen mit denen des Kieselfluornatriums überein. Ausserdem beobachtet man aber auch längliche, gestreckte Krystalle, welche denen des Kieselfluorcalciums sehr ähnlich sind. Schon durch die Erscheinungen, welche beim Heben und Senken der Mikroskopröhre eintreten, kann man sich leicht überzeugen, dass die eingeätzten Krystallfiguren erhaben sind. Noch sicherer kann man dies in der Weise nachweisen, dass man die matte Tafel mit Tusche einreibt und dann mit Hollundermark oder Kork oberflächlich abreibt. Es erscheinen dann unter dem Mikroskope sämmtliche zwischen den Krystallfiguren liegende Theile gefärbt, diese selbst aber ungefärbt. Hieraus folgt, dass sich durch die Einwirkung

Fig. 573.

des Alkalifluorides und der freien Flusssäure auf das Glas Kieselfluornatrium und Kieselfluorcalcium bilden, welche sich krystallinisch ausscheiden und als Aetzgrund wirken, während die Zwischenräume durch die freie Flusssäure tief geätzt werden. Die Kieselsäure und das Calcium werden dabei dem Glase, das Natrium grösstentheils dem Aetzbade, kleineren Theiles ebenfalls dem Glase entnommen.

Ueber die Mischungsverhältnisse der Bäder kann man natürlich nur dann bestimmte Angaben machen, wenn Glas von gleicher Zusammensetzung zur Aetzung verwendet wird. Für Zwecke der Praxis genügt es aber, eine näherungsweise Formel des Glases, z. B. $R_2Si_3O_7$, worin R ein einwerthiges Metall bedeutet, zu Grunde zu legen:

$$R_2Si_3O_7 + 4\,F_2HNa + 10\,FH = SiF_6R_2 + 2\,SiF_6Na_2 + 6\,H_2O.$$

Hieraus ist ersichtlich, dass zur völligen Ausnutzung des Fluornatriums eine beträchtliche Menge freier Flusssäure anwesend sein muss. Da diese Flusssäure leicht schädlich wirken könnte, so ist es vortheilhafter, die Rolle der Neutralisation der Basen auf eine andere Säure zu übertragen. Hierzu eignet sich besonders die Essigsäure und zwar deshalb, weil sie die sauren Alkalifluoride nicht zersetzt, somit aus denselben Flusssäure nicht frei zu machen vermag:

$$R_2Si_3O_7 + 9\,F_2HNa + 5\,C_2H_4O_2 = SiF_6R_2 + 2\,SiF_6Na_2 + 5\,C_2H_3O_2Na + 7\,H_2O.$$

Man sieht, dass bei diesem Verfahren niemals freie Flusssäure auftreten kann und obendrein die Löslichkeit des Kieselfluorides durch das entstandene Natriumacetat vermindert wird. Aus letzterer Gleichung ergibt sich als Verhältniss von Natriumfluorid zu Essigsäure 93 zu 50 oder annähernd 9 : 5. Nimmt man statt des sauren das neutrale Natriumfluorid, so erhält man das Verhältniss 9 : 10. Auf Grund der zweiten Reactionsgleichung würde man für ein Aetzbad folgende Zusammensetzung bekommen: 30 G.-Th. Flusssäure (50proc.), 17 Th. Natriumacetat und 9 Th. calcinirte oder 23,4 Th. krystallisirte Soda. Das Mattätzen mit gasförmiger Flusssäure liefert sehr ungleichmässige Mattirungen und ist deshalb zur Herstellung matter Flächen ungeeignet und höchstens zum Einätzen von Zeichnungen zu verwenden.

Sandstrahlmaschine. Tilghman bedient sich zum Bearbeiten von Glas eines mit Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles (Sandstrahlgebläse). Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzterer durchströmt eine Hülse, in deren Achse sich das Sandzuführungsrohr befindet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird der Sand auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Stoffe von dem so hervorgebrachten Sandstrahl angegriffen werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk u. s. w., den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu bilden.

Die Emaillirung des Eisens hat grosse Bedeutung gewonnen. Meist wird erst ein Grundemail genommen, welches den Zweck hat, das Eisen mit einer Glasdecke zu versehen, welche die Oxydation des Eisens während des Einbrennens verhindert und die vorhandene Oxydschicht auflöst. Auf dieses Grundemail lässt sich nun das Deckemail aufschmelzen, ohne Gefahr, dass die Farbe desselben durch aufgenommenes Eisenoxyd verunreinigt wird, und zugleich verhindert dasselbe die Berührung des zinnhaltigen Deckemails mit dem Eisen, demnach die Reduction des Zinnoxydes. Das Grundemail erleichtert demnach die Herstellung fehlerfreier Emails und ist bei Anwendung von Zinnemail nicht zu umgehen, während zinnfreies Email, so z. B. knochenhaltiges, auch ohne Grundemail auf Eisen aufgeschmolzen werden kann. — Nach Versuchen von Petrik lässt sich die Zusammensetzung des Emails in folgender Weise abändern, wenn dasselbe Fehler zeigt.

Wenn das Email vom Eisen abspringt, oder die dünnen Bleche sich gegen die nicht amaillirte Seite krümmen, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases beim Erwärmen und demnach die Zusammenziehung beim Abkühlen desselben geringer ist als die des Eisens, so kann dieser Fehler des Emails beseitigt werden: 1. Durch Vermehrung der Kieselsäure bei gleichzeitiger Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Substanzen; das Glas wird schwerflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Borsäure mit Kieselsäure; das Glas wird schwerflüssiger; 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung des Bleioxydes mit den Alkalien oder den Oxyden der Erdmetalle; in bleifreien Gläsern dagegen durch Erhöhung des Alkali- und des Erdmetallgehaltes auf

Kosten der Kieselsäure. Die Alkalien machen das Glas leichtflüssiger, die Erdmetalle schwerflüssiger. 4. Durch theilweisen Ersatz der Erdmetalloxyde mit Alkalien; das Glas wird leichtflüssiger. 5. Durch theilweisen Ersatz der Borsäure mit Alkalien; beide Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweisen Ersatz des Zinnoxydes mit Knochenasche. — Die Menge des dem Glase zugesetzten Zinnoxydes und die Knochenasche dürfte am wenigsten abgeändert werden, da je nach der Qualität des herzustellenden Emails ein bestimmter Gehalt derselben nothwendig ist.

Wenn das Email haarrissig wird, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases und somit auch die Zusammenziehung desselben grösser ist als die des Eisens, so kann der Fehler beseitigt werden: 1. Durch Verminderung des Kieselsäuregehaltes, bei Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Bestandtheile; das Glas wird leichtflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Kieselsäure mit Borsäure; das Glas wird leichtflüssiger. 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Bleioxyd; in bleifreien Gläsern dagegen durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Kieselsäure; das Glas wird gewöhnlich leichtflüssiger. 4. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit den Oxyden der Erdmetalle; das Glas wird schwerflüssiger. 5. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit Borsäure; beide Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweise Ersetzung der Knochenasche mit Zinnoxyd.

Demnach wird man für Luxuswaaren, für die Deckmäntel der Oefen, sowie für alle Waaren, welche mit Lösungsmitteln nicht in Berührung kommen, sondern nur gegen Oxydation zu schützen sind, die leichtflüssigeren bleihaltigen Emails verwenden, während das Küchengeschirr meist mit bleifreien Gläsern emaillirt wird, und die grössten Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit stellt man an emaillirte Geräthe, welche für die Zwecke der Laboratorien und chemischen Industrie dienen sollen.

Als sehr haltbar zeigte sich folgendes durchsichtiges, bleihaltiges Email, welches durch Metalloxyde in der bekannten Art gefärbt werden kann:

30,8 Bleioxyd (PbO)
18,5 Natriumoxyd (Na_2O)
47,1 Kieselsäure (SiO_2)
3,6 Borsäure (B_2O_3)

Durch Einführung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Thonerde können härtere Emaile erzielt werden.

Für weisses, bleiisches Deckemail kann als Ausgangspunkt dienen die Zusammensetzung:

15,4 Zinnoxyd (SnO_2)	und als Grundemail:	32,4 Bleioxyd
15,4 Bleioxyd (PbO)		6,0 Natriumoxyd
18,5 Natriumoxyd (Na_2O)		58,1 Kieselsäure
47,1 Kieselsäure (Si_2O)		3,4 Borsäure
3,6 Borsäure (B_2O_3)		

Für bleifreie Emails verwendet man als Grundemail gewöhnlich nur eine Fritte von Quarz und Borax, welche mit Quarz, Kaolin und Feldspath vermahlen wird. Petrik verwendet als Grundemail ein Natriumcalciumborosilicat, welches beim Mahlen der lösenden Wirkung des Wassers besser widersteht als das gewöhnlich angewendete Natriumborosilicat, z. B.:

63,3 Kieselsäure	oder:	63,3 Kieselsäure
7,8 Borsäure		7,8 Borsäure
18,5 Natriumoxyd		18,5 Natriumoxyd
10,4 Calciumoxyd		5,2 Calciumoxyd
		5,2 Thonerde

Bleifreies Deckemail von der Zusammensetzung:

30,8 Zinnoxyd
18,5 Natriumoxyd
36,7 Kieselsäure
14,0 Borsäure

deckt in dünnen Schichten gut, ist aber wegen des hohen Zinngehaltes theuer. Für gewöhnliche Zwecke wird ein Zinnoxydgehalt von 15 Proc. genügen, z. B.:

15,4 Zinnoxyd
18,5 Natriumoxyd
52,1 Kieselsäure
14,0 Borsäure

Die Anwendung der Knochenasche ist vom Standpunkte der Haltbarbeit sowie der Billigkeit zu empfehlen. Als Beispiele dienen folgende Emails:

30,8	15,4	7,7 Knochenasche
—	15,4	7,7 Zinnoxyd
18,5	18,5	18,5 Natriumoxyd
36,7	36,7	52,5 Kieselsäure
14,0	14,0	14,0 Borsäure

Alle diese Emaile haften gut; das erste ist auch ohne Grundemail direct auf dem Eisen zu verwenden.

Thonwaaren.

Thon. Die Feldspathe bilden neben Quarz und Glimmer einen wesentlichen Gemengtheil der granitischen, gneisartigen und porphyrartigen Gesteine. Wenn der Kalifeldspath (Orthoklas), $K_2Al_2Si_6O_{16}$, verwittert, so wird Kaliumsilicat vom Wasser fortgeführt, zum Theil aber auch durch Kohlensäure zersetzt, wodurch sich Kieselsäure ausscheidet, während Kaliumcarbonat gelöst wird. Befindet sich das zurückbleibende Aluminiumsilicat neben Kieselsäure als nicht weiter verwitterbarer Rest auf der ursprünglichen Bildungsstätte, so nennt man ihn primären Thon. Der wichtigste Thon, der Kaolin, gibt mit Wasser eine nur sehr wenig plastische Masse; er findet sich in Trümmern des Urgebirges, mit Quarz und auch mit Glimmer u. dgl. gemengt, was die Bildung aus dem Feldspath eines Granits, eines Porphyrs u. s. w. anzeigt. — Wenn Thon durch Wasser fortgerissen und eine natürliche Aufbereitung erfahren hat, wodurch die gröberen und fremdartigen Beimengungen getrennt und die eigentlichen Thonbestandtheile in concentrirter Form in fein geschlämmtem Zustande sich wieder ablagern, so entstehen die Thone auf secundärer Lagerstätte, welche mit Wasser eine plastische Masse bilden.

Von plastischen Thonen mögen angeführt werden die weissen Thone von Ebernhahn (1), Baumbach (2), Bendorf (3), Lämmersbach (4) und Höhr (5), sämmtlich aus dem sog. Kannenbäckerlande, ferner ein magerer (6) und ein fetter (7) weisser Steinzeugthon französischen Ursprunges:

Bestandtheile		1	2	3	4	5	6	7
Thonsubstanz		71,22	76,30	39,71	66,23	54,73	44,63	71,54
Quarz		24,03	22,40	57,15	31,42	41,77	52,77	25,97
Feldspathreste		4,75	1,30	3,14	2,35	3,50	2,60	2,49
Thonsubstanz	Kieselsäure	46,62	47,44	47,44	47,39	47,45	45,99	45,75
	Thonerde	36,01	37,21	35,74	36,40	37,88	38,08	35,77
	Eisenoxyd	1,39	1,68	1,94	1,52	1,41	2,44	2,94
	Kalk	—	Spur	Spur	—	—	Spur	—
	Magnesia	0,73	0,79	0,88	0,51	0,71	1,19	0,78
	Kali	3,47	4,22	3,85	3,96	4,08	2,36	1,24
	Glühverlust	10,19	9,69	9,52	9,92	9,00	10,76	13,70

Die chemische Zusammensetzung gibt keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der scharf hervortretenden Verschiedenheiten in dem Grad der Plasticität, welche bei den Kaolinen bekanntlich sehr gering ist, selbst bei meist beträchtlich höherem Gehalt an reinem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Es scheint demnach die Eigenschaft der Plasticität nicht einer bestimmten chemischen Verbindung eigenthümlich zu sein, sondern nach dem Grade der mechanischen Zertheilung und der Art der molecularen Lagerung bei Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung schwanken zu können, und

ist der Grad der Plasticität vielleicht bereits in der Structur der Gesteine, welchen der Thon seine Entstehung verdankt, begründet.

Der feuerfeste Thon ist verschieden gefärbt, sehr zähe, im hohen Grade plastisch, brennt sich meist weiss und ist im Porzellanofenfeuer nicht schmelzbar. Die Lager bei Klingenberg am Main (in Unterfranken), am Rhein (Coblenz, Cöln, Lautersheim und Vallendar), Wiesloch in Baden, Bunzlau in Schlesien, Schwarzenfeld (bei Schwandorf), Amberg, Kemnath und Mitterteich in Bayern, Grossalmerode in der Provinz Hessen-Nassau; zu Colditz und Hubertusburg in Sachsen, zu Einberg bei Coburg, in der Gegend von Namur in Belgien, bei Dreux in Frankreich, Devonshire und Stourbridge in England sind die bekanntesten. Thone von demselben Lager und von der nämlichen Grube zeigen oft bedeutende Verschiedenheiten in ihrem pyrometrischen Verhalten (S. 731).

Der gemeine Töpferthon fühlt sich meist weich an, bildet mit Wasser eine ziemlich zähe Masse, ist oft stark gefärbt und behält auch seine Farbe nach dem Brennen bei. In Folge seines Gehaltes an Kalk und Eisenoxyd schmilzt er bei höherer Temperatur zu einer dunkelgefärbten schlackigen Masse.

Lehm (Löss, Ziegelthon) ist ein mit viel Quarzsand und mehr oder weniger Eisenocker und Kalk gemengter Thon von gelber oder bräunlicher Farbe, die nach dem Brennen mehr oder weniger in Roth übergeht. Er bildet mit Wasser eine wenig plastische Masse und ist nicht sehr feuerbeständig. Der Lehm ist der verbreitetste Thon; er dient zur Herstellung von Backsteinen und Ziegeln. Zwei der Kreideformation bei Hannover angehörende Ziegelthone, bei 120° getrocknet, hatten nach Untersuchung des Verf. (J. 1878, 646) folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Stöcken	Lindener Berg
Quarz	16,42	30,90
Feldspathartige Mineraltrümmer	3,27	8,40
Kohlensaures Calcium	4,45	14,10
Schwefelsaures Calcium	0,95	0,82
Thonsubstanz	74,91	46,78
Thonsubstanz: Kieselsäure	46,96	48,83
Thonsubstanz: Thonerde	36,42	34,81
Thonsubstanz: Eisenoxyd	2,80	2,37
Thonsubstanz: Magnesia	0,87	0,89
Thonsubstanz: Alkalien	0,91	0,89
Thonsubstanz: Wasser	12,04	12,21

Einige Thone enthalten auch Mangan, Kobalt, Baryt, Titan, Vanadin und Molybdän.

Mergel ist ein Gemenge von Thon und Calciumcarbonat, welches mitunter auch Sand und andere zufällige Beimengungen enthält. Der mit überwiegendem Kalk heisst Kalkmergel, der mit vorwaltendem Thongehalt Thonmergel. Einige Arten des Mergels werden zu Töpferwaaren benutzt, welche nicht stark gebrannt werden.

Verhalten der Thone bei der Bearbeitung. Den Wassergehalt geben die Thone theils beim Trocknen ab, wobei sie eine lineare Schwindung bis 11,5 Proc. zeigen, theils aber erst bei höherer Temperatur (vgl. J. 1887, 812). Durch den Verlust dieses erst bei Glühhitze entweichenden Hydratwassers verliert der Thon seine Aufschlämmbarkeit sowie Plasticität dauernd und bildet eine steinartige, sehr poröse und noch leicht zerreibliche Masse. Mit steigender Temperatur wird er dichter, härter, klingend, hat aber noch einen erdigen Bruch; die Kieselsäure treibt dann die Kohlensäure, das Chlor und die Schwefelsäure aus, bildet mit den Alkalien, dem Kalk, der Magnesia und dem Eisenoxyd Silicate und diese geben mit dem Thonerdesilicat meist leichtflüssige Doppelsilicate, der Thon sintert mehr und mehr, bis er schliesslich schmilzt. Obgleich das spec. Gewicht der Thonsubstanz beim Erhitzen von 100° bis Dunkelrothglut von 2,47 bis 2,70 steigt, dann aber bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der ganzen Ziegelsteine durch Abnahme der Poren mit steigender Temperatur zu. Karmarsch fand, dass frisch geformte Steine von 262 mm Länge, 130 mm Breite und 51 mm Dicke schwanden:

	Länge	Breite	Dicke	
Durch Trocknen	7,25	10,75	9,75	Proc.
Durch Trocknen und schwaches Brennen .	8,50	13,00	14,75	„
Durch starkes Brennen zu Klinker	11,75	23,00	19,75	„

Aron fand eine lineare Schwindung von 0,3 bis 4,1 Proc. bei Rothglut und 1,2 bis 8 Proc. bei Weissglut; die Steine schwanden um so weniger, je gröber die Korngrösse des darin enthaltenden Quarzsandes war. (Vgl. J. 1891, 781; 1894, 751.)

Die Ausdehnung des Quarzes steigt nach Le Chatelier (J. 1890 u. 1899) regelmässig bis 570°, nimmt dann plötzlich ab, steigt bis 1100° und wird von da an negativ. Der Ausdehnungscoëfficient des Tridymits nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab, bis er über 800° negativ wird. Auf über 1600° erhitzte Kieselerde wird amorph. Die letzte Modification ist eine Varietät des Chalcedons. Nach dem Erhitzen auf über 1000° zeigt die Ausdehnung bei 200° eine plötzliche Zunahme von 1 Proc. Diese Verhältnisse machen sich in den Massen bemerklich. Feldspath und andere verglasbare Substanzen setzen die Ausdehnung herab. Für nicht verglasbare Massen steigt dieselbe mit der Brenntemperatur.

Wie sehr die Porosität und die Widerstandsfähigkeit der aus demselben Thone hergestellten Ziegelsteine von der beim Brennen angewendeten Temperatur abhängen, bestätigen Versuche von Daube, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Schwach gebrannt	Mittelhart gebrannt	Hart gebrannt	Klinker
Aufnahme von Feuchtigkeit beim Eintauchen in Wasser . Proc.	16,2	16,5	16,4	1,6
Desgleichen in kochendes Wasser	18,0	19,3	19,0	2,6
Hierbei in Wasser gelöst ($CaSO_4$)	0,7	0,2	0,15	0,09
Gewichtsverlust in 10proc. Salzsäure	8,5	8,0	7,4	2,5
Desgleichen in Salpetersäure	5,0	4,9	4,0	0,6
Gewichtszunahme in Schwefelsäure durch Bildung von $CaSO_4$.	1,2	1,2	0,9	0,8

Nach dem Behandeln mit Salzsäure zeigten die schwach und mittelhart gebrannten Steine starke Risse, die hartgebrannten nur feine Risse, während die Klinker unverändert geblieben waren.

Ein wesentlicher Gehalt des Ziegelthones an kohlensaurem Kalk in Stücken oder groben Körnern ist schädlich. Nach Seger werden selbst Thone mit 30 Proc. kohlensaurem Kalk verwendet; doch zeigen diese stark kalkhaltigen Thone, namentlich nach schwachem Brande, eine grosse Neigung zum Verwittern. Hieraus erklärt sich auch, weshalb für Dachziegel die rothbrennenden, von kohlensaurem Kalk freien oder doch daran sehr armen Thone vorzugsweise Verwendung finden, während die kalkreichen, meist gelbbrennenden Thone sich hierzu gewöhnlich als völlig untauglich erweisen. Zwar haben kalkreiche Thone die schätzenswerthe Eigenschaft, dass sie sich leichter verarbeiten lassen; da sie aber im Feuer nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure verlieren, so geben sie bei geringer Schwindung einen porösen Stein. Die Thone stehen nicht im Feuer, d. h. die Temperatur, bei welcher eine Erweichung, ein Schliessen der Poren und Bildung einer porzellanartigen, dichten Masse entsteht, und diejenige, bei welcher eine völlige Verflüssigung zu einer Schlacke erfolgt, liegen nahe bei einander, so dass im Allgemeinen eine grössere Uebung als bei anderen weniger schnell erweichenden Ziegeln dazu gehört, um „Schmolz“ zu vermeiden und gerade, vollkantige Klinker zu erzeugen. Dieser Umstand erschwert die Fabrikation wetterfester Ziegel aus kalkreichen Thonen; man ist deswegen vielfach gezwungen, um richtige Formate einhalten zu können, bei Temperaturen stehen zu bleiben, welche den Steinen zwar die gewünschte gelbe Farbe ertheilen, wodurch die Versinterung des Kalkgehaltes mit den übrigen Bestandtheilen angezeigt wird, denselben aber noch ihren erdigen, stark

wassersaugenden Bruch zu lassen. Derartige Fabrikate, vielfach fälschlich „Verblendklinker“ genannt, bilden die Hauptmenge des in Norddeutschland zur sog. Façaden-Verblendung benutzten hellfarbigen Ziegelmaterials, wiewohl die grosse Porosität desselben es gerade für diesen Zweck sehr wenig geeignet macht. Soll aus solchen Thonen ein wirklich wetterfester Stein hergestellt werden, so darf der Gehalt an kohlensaurem Kalk 10 bis 15 Proc. nicht wohl überschreiten.

Färbungen beim Brennen. Wichtig ist oft die Eigenschaft des Calciumcarbonates, den gewöhnlichen eisenhaltigen Ziegelthon gelb oder grüngelb zu färben. Während sich die reine Thonsubstanz weiss brennt, wird sie durch Eisenoxyd ziegelroth gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher die angewendete Temperatur ist. Wird die Hitze noch weiter gesteigert, so wird die Färbung grünlich, schliesslich schwarz. Nach Versuchen von Seger (J. 1891) zeigt Thon nach dem Brennen folgende Färbungen:

Eisenoxydgehalt	Färbung
10 Proc.	dunkelroth
8,5	roth
5,5	hellroth
4,2	gelb
2,7	hellgelb
1,3	fast weiss
0,8	weiss

Enthält der eisenhaltige Thon aber zugleich kohlensaures Calcium, so wird er bei schwachem Brande ebenfalls roth, bei beginnender Sinterung aber fleischroth, weisslich bis dunkelgelb, durch Bildung eines gelblichen basischen Silicates von Kalk und Eisenoxyd; bei vollständiger Verglasung tritt auch hier grüne bis schwarze Färbung ein. Diese Gelbfärbung tritt in deutlicher Weise noch ein, wenn der Thon auf je 1 Proc. darin enthaltendes Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 Proc. kohlensauren Kalk enthält. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedrigerer Brenntemperatur ein und ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt, entsteht erst bei um so höherer Temperatur und ist um so dunkler, ins Geldrothe oder Gelbbraune fallend, je mehr sich derselbe dem angegebenen Verhältnisse nähert. Ist der Kalkgehalt ein geringerer, so vermag er zwar die rothe Färbung des Thones abzuändern, es gelingt jedoch nicht, reine gelbe Färbung aus dem Brande hervorgehen zu lassen, und es entstehen die unentschiedenen, wenig beliebten Zwischenfarben, welche die meisten ordinären Ziegelfabrikate zeigen, und welche für die Zwecke des sog. Rohbaues ganz unbrauchbar sind.

Ausblühungen. Nicht selten zeigen Ziegelsteine nach einiger Zeit weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschläge. Die weissen Anflüge bestehen, namentlich bei schwachem Brande, aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Natrium, aus Chlornatrium oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten, oder auch durch das Wasser, den angewendeten Kalkmörtel oder Cement zugeführt sind. (Vgl. J. 1894, 763.)

Grüne Ausschläge auf hellfarbigen Steinen an feuchten Stellen bestehen meist aus Algenbildungen, oder sie sind bedingt durch einen Gehalt des Thones an Chrom. Verblendsteine aus Braunkohlenthon aus der Nähe von Wittenberg zeigten nach Seger theils über ganze Flächen sich ausdehnend, theils nur auf Flecken, vornehmlich an Ecken und Kanten, nachdem sie einige Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt waren, sehr intensive goldgelbe, unter der Loupe als warzige Sandanhäufungen zu erkennende Ueberzüge, welche stellenweise in ein lebhaftes Gelbgrün bis Grasgrün übergingen. Einige derartig gefärbte Steine enthielten 0,16 Proc. in Wasser lösliche Salze bestehend aus:

Kali	19,82 Proc.
Natron	3,17
Kalk	3,24
Magnesia	3,34
Thonerde und Eisenoxyd	0,77
Vanadinsäure	29,43
Molybdänsäure	1,12
Schwefelsäure	15,70
Kieselsäure	2,07
Chlor	2,63
Wasser	18,25
Unlösliches	0,46

Diese gefärbten Ausschläge bestanden somit im Wesentlichen aus vanadinsaurem Kalium, dessen gelbe Farbe durch Molybdänsäure theilweise in Grün und Blau verwandelt war. Reducirende Verbrennungsgase und hohe Temperaturen machen diese Vanadinverbindungen unlöslich und damit unschädlich.

Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, die sich nur da ansetzen, wo der Mauerstein Auswitterungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium zeigt.

Ausser der Zusammensetzung des Thones und der Brenntemperatur ist auch die Beschaffenheit der Rauchgase von Einfluss, namentlich auf die Farbe der Ziegel. Seger (J. 1873) hat bereits gezeigt, dass die dunkelrothe Färbung der Oberfläche gelber Steine durch die Aufnahme von Schwefelsäure bedingt wird, welche aus dem Schwefel des Brennmaterials entsteht. Das aus den Feuergasen der Porzellanöfen der Berliner Porzellanmanufactur niedergeschlagene Wasser enthielt z. B.

Bestandtheile in 1 *l* Wasser	Gutbrand im Holzofen	Gutbrand im Gasofen	Verglühbrand im Gasofen	Verglühbrand im Gasofen
	4. Mai	16. Mai	10. Mai	11. Mai
	mg	mg	mg	mg
Chlorwasserstoff	39	114	174	133
Schwefelsäure	153	384	318	408
Phosphorsäure	73	—	—	—
Eisenoxyd und Thonerde	8	17	22	—
Kalk	11	39	62	—
Magnesia	8	18	20	—
Kali	38	37	96	—
Natron		106		
Chlorammonium	—	47	128	—

Bei hoher Temperatur und unter Einwirkung reducirender Gase wird die Schwefelsäure wieder ausgetrieben, und die normale Färbung wieder hergestellt. (J. 1878, 668.) Ein rothgeflammter gelber Ziegelstein zeigte im Innern eine gleichmässige gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2 bis 3 mm in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab:

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure	53,96 Proc.	57,55 Proc.
Thonerde	10,29	11,98
Eisenoxyd	6,25	10,05
Magnesia	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure	11,10	0,88

Einige Rothfärbungen scheinen von flüchtigen Eisenverbindungen herzurühren. Zuweilen bilden sich durch Einwirkung der Schwefligsäure des Brennstoffes, die dann rasch in Schwefelsäure übergeht, auf die Ziegel wasserlösliche Sulfate von Magnesium, Calcium u. dgl., die Veranlassung zu Ausblühungen geben, wenn sie nicht im weiteren Verlaufe des Brennprocesses durch hinreichende Hitze wieder zersetzt werden. (Vgl. J. 1890, 759.) Ferner werden gelbbrennende, Eisen und Kalk haltige Thone bei vorherrschendem Gehalt der Feuergase an überschüssigem Sauerstoff bei Dunkelrothglut schmutzigroth, dann fleischroth und bei starker Rothglut gelb mit einem Stich ins Braune. Reducirende Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) bewirken Schwärzung, welche bei Luftzutritt wieder in die für das Glühen in der Luft charakteristischen Farben zurückkehrt. Nach einer vorhergegangenen Reduction sind die durch die Wirkung von Sauerstoff wieder hervortretenden Farben jedoch heller, ins Weissliche oder Gelbgrüne gehend, als ohne eine solche. Eine zeitweilig reducirende Flamme im Ofen trägt demnach wesentlich dazu bei, die helle Farbe der kalkhaltigen Thone zu entwickeln. Kalkfreie, eisenhaltige Thone brennen sich bei überschüssigem Sauerstoff rein roth, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Reducirende Gase führen diese rothe Farbe, durch Reduction des Eisenoxydes in Eisenoxydul und metallisches Eisen in Sammetschwarz über. Werden diese schwarzen Steine an der Luft geglüht, so geht die rothe Farbe zurück, doch nicht so schön als bei ausschliesslich oxydirender Flamme, so dass hier zur Entwickelung reiner Farben die Einwirkung reducirender Gase vermieden werden muss. — Weiss- oder gelbbrennende, kalkfreie und eisenarme Thone erhalten durch reducirende Gase ebenfalls schwärzliche Färbung. Bei überschüssigem Sauerstoff weissbrennende, eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss. (Vgl. J. 1888, 797; 1890, 760.)

Feuerfestigkeit. Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Thones auf sein Verhalten in höheren Temperaturen haben namentlich Bischof und Seger umfassende Versuche angestellt. Bischof hebt hervor, dass das Schmelzen der Thone in der Bildung von Doppelsilicaten und Thonerdesilicat einerseits und einer kieselsauren Base andererseits besteht, die entweder Magnesia, Kalk oder Eisen, Kali oder Natron sein kann. Reines Thonerdesilicat ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen schon unschmelzbar; es ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde es enthält. Kommt dazu eine der genannten Basen, so nimmt mit deren Menge die Schmelzbarkeit stetig zu und zwar um so stärker, je mehr (bis zu einem gewissen Grade) gleichzeitig der Kieselsäuregehalt wächst. Berechnet man aus der Gesammtanalyse eines Thones, wie viel Thonerde auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel Kieselsäure auf 1 Aeq. Thonerde kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des meist kleineren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional [1]). Seger führt dagegen aus, dass, wenn es überhaupt gelänge, aus der chemischen Zusammensetzung eines Thones Schlüsse auf die Schmelzbarkeit desselben zu ziehen, diese nur dann zutreffen können, wenn derselbe sich in einem solchen Zustande befindet, dass man ihn als eine chemisch homogene Masse

1) Für den Zettlitzer Kaolin ergibt sich z. B. für 1 Flussmittel 12,82 Thonerde, 17,30 Kieselsäure und auf 1 Thonerde 1,35 Kieselsäure, als pyrometrische Formel daher 12,82 (Al_2O_3, 1,35 SiO_3) + RO und als Feuerfestigkeitsquotienten (F . Q) = 12,82 : 1,35 = 9,49. Wird diese Zahl zum echten Bruch, so rechnet Bischof die Thone nicht mehr zu den feuerfesten; er bildet dann aus den Zahlen einen anderen Quotienten, indem er das Thonerdeverhältniss multiplicirt. Das so entstehende Product, mit dessen Grösse die Schmelzbarkeit wachsen, mit dessen Verminderung die Schmelzbarkeit abnehmen soll, braucht er für die nicht feuerfesten Thone und nennt es den Schmelzbarkeitsquotienten (S . Q).

ansehen kann, wenn er also völlig geflossen ist. Die chemische Analyse wird aber um so weniger einen sichern Maassstab für die Beurtheilung abgeben können, je weniger Substanz des Thones sich wirklich verflüssigt hat, je weiter die Zusammensetzung dieses Theiles demnach von der Zusammensetzung des Thones als Ganzes abweicht.

Es ist offenbar schwer, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Schmelzbarkeit der Thone wissenschaftlich festzustellen, weil manche Umstände, welche die Schmelzbarkeit beeinflussen, nach ihrem Wirkungswerthe unbekannt sind (z. B. der Einfluss der physikalischen Zustände, die Art der Flussmittel, ob sie aus Kali, Natron, Kalk, Eisenoxydul und in welchem gegenseitigen Verhältniss zu einander bestehen) und deshalb unberücksichtigt bleiben müssen. Es folgt daraus, dass die Schmelzbarkeit theoretisch immer nur sehr annäherungsweise wird festgestellt werden können, um so mehr, als ein Schmelzpunkt der Thone sich überhaupt nicht mit Sicherheit als solcher feststellen lässt.

Bei den Kaolinen ist die Thonsubstanz sowohl ihrer Menge, als ihrer hohen Feuerbeständigkeit nach derjenige Stoff, welcher bestimmt ist, die Form der daraus gefertigten Gegenstände zu erhalten, das feste Gerüst zu bilden, während die feldspathähnlichen Mineraltrümmer durch ihren verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt in erster Linie die Verdichtung der Masse, die Schliessung der Porenräume herbeiführen. Das stets vorhandene feine Quarzpulver bewirkt, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit des Feldspathes, bald eine Vermehrung der Flussmittelmenge, bald eine Erhöhung der Feuerbeständigkeit. Bei den weniger feuerfesten plastischen Thonen dagegen ist der Unterschied der Schmelzbarkeit zwischen Thonsubstanz und feldspathartigen Mineraltrümmern viel geringer. Der Einfluss des Feldspathes wird hier weniger augenfällig sein als bei den Kaolinen, und es wird auch in den niederen Temperaturen die schon früher erweichende Thonsubstanz in ihrem Einfluss auf die Verdichtung mehr hervortreten. Der Quarz dagegen wird hier noch viel weniger flussbildend auftreten als bei den Kaolinen, da bei der Mehrzahl derartiger Thone eine völlige, zur Formveränderung führende Erweichung der Thone schon unterhalb derjenigen Temperatur eintritt, bei welcher eine chemische Einwirkung des Feldspathes auf den Quarz beginnt. Der Quarz wird hier also um so mehr zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit beitragen, um so niedriger im Ganzen genommen ein Thon in der Feuerfestigkeitsscale steht. Bei den leichtschmelzbaren Ziegelthonen ist kaum ein Unterschied zwischen der Schmelzbarkeit der Thonsubstanz und den feldspathartigen Mineraltrümmern zu bemerken; unter Umständen werden diese sogar feuerfester sein als die Thonsubstanz. Hier ist namentlich der Quarz der die Form erhaltende Bestandtheil.

Bei den leichtest schmelzbaren Ziegelthonen geben die für die Thonsubstanz berechneten Zahlen jedoch keinen Anhalt mehr für die gegenseitige Stellung der Thone bezüglich ihrer Feuerfestigkeit. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Thonsubstanz derselben ihrer Schmelzbarkeit mit der der feldspathartigen Gesteintrümmer nahezu übereinstimmt, Thonsubstanz und Feldspathtrümmer somit nahezu gleichzeitig erweichen, das formerhaltende Gerüst daher von dem Quarz gebildet wird. In dem Maasse, als dieser Quarzgehalt geringer wird, verlieren die Thone auch mehr ihre Eigenschaft der „Standbarkeit“ und Klinkerungsfähigkeit im Feuer. (Vgl. J. 1889, 807.)

Zur sicheren Feststellung des Verhaltens der Thone in der Hitze müssen Proben desselben geglüht werden. Seger (J. 1888) empfiehlt hierfür den Deville'schen Ofen mit Koksfeuerung. Bequemer ist der Ofen mit Leuchtgasheizung.

Beim Versuchsofen der K. Porzellanmanufactur umschliesst der aus feuerfester Scharmottemasse hergestellte und mit Eisenblech bekleidete Mantel, welcher in den Untertheil, Mitteltheil und den Deckel zerfällt, die Feuerbrücke, die auf einem trichterförmigen Einsatz sitzt. Dieser letztere ruht in einem ringförmigen Kanal, welcher auf der starken eisernen Bodenplatte des Eisengestells angebracht ist. Die Abdichtung der Theile untereinander und des Manteluntertheiles gegen die Bodenplatte geschieht durch Einstreuen von Sand oder Scharmottemehl in die dazu angebrachten Nuthen (Fig. 574 und 575). Innerhalb der Feuerbrücke steht auf einem dreifussartigen Scharmotteuntersatz die cylindrisch gestaltete, mit abnehmbarem Deckel verschlossene Muffel. Um während des Brennens das Ofeninnere beobachten oder Materialien, die in der Muffel eingeschmolzen werden sollen, nachfüllen zu können, ist der Verschlussdeckel durchbohrt. Dieses Loch wird durch einen passenden Stöpsel verschlossen. — Die Heizung des Ofens geschieht durch 8 Bunsenbrenner, welche auf dem ringförmigen Gas-

zuleitungsrohr sitzen und gleichmässig um den Mantel herum vertheilt sind. Das Gaszuleitungsrohr ist an dem Gestell in geeigneter Weise befestigt und kann mit den Brennern zusammen abgehoben werden, ohne dass der Ofen vollständig auseinandergenommen zu werden braucht. Die einzelnen Brenner sind mit Hahn, Regulirungshülse für die Luftzufuhr und Düse ausgestattet. Die Regulirungshülsen tragen je einen Arm, der mit einem um den Mantel laufenden verschiebbaren Eisenring in Verbindung steht, durch dessen Rechts- oder Linksdrehung die Luftzufuhr zu den Brennern gemeinsam abgestellt oder geöffnet werden kann. Die Flammen der Brenner treten durch schlitzförmig verlaufende Löcher im Scharmottemantel in das Ofeninnere, steigen an der Feuerbrücke empor, umspülen die Muffel mit dem Brenngut und werden unterhalb desselben in dem nach unten gerichteten cylindrischen Rohr des trichterförmigen Bodens gesammelt und durch das sich anschliessende eiserne Abzugsrohr in den Schornstein geleitet. Die Zugstärke des Schornsteins wird durch einen Schieber eingestellt. Das Abzugsrohr ist von einem weiteren Eisenmantel umgeben, in dessen unterem Theile sich verschliessbare Ausschnitte zur Regelung des für die Verbrennung erforderlichen Lufteintritts befinden. Die zwischen den beiden Eisenmänteln emporsteigende Luft wird durch die heissen, durch das innere Abzugsrohr abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und gelangt durch in der eisernen Bodenplatte angebrachte Ausschnitte zwischen den äusseren Scharmottemantel und den trichterförmigen Einsatz zum Verbrennungsraum. Dadurch, dass die zur Verbrennung nöthige Luft stark erhitzt zugeführt wird, ist es möglich, sehr hohe Hitzegrade in dem Ofen zu erreichen. Je nachdem diese Luftzuführungsöffnungen weiter oder enger gestellt und die Düsen an den Brennern geöffnet oder geschlossen sind, erhält man eine oxydirende oder reducirende Flamme. Vor der Inbetriebsetzung des Ofens ist in dem Kamin durch ein kleines Vorfeuer für den erforderlichen Zug Sorge zu tragen. — Beim Brennen von glasirten und unglasirten Porzellan-, Steingut-, Scharmottestein-, Klinker- und Verblenderproben, sowie zum Einschmelzen von Gläsern, Farb- und Emailleflüssen aller Art leistet der Ofen gute Dienste (J. 1896).

Fig. 574.

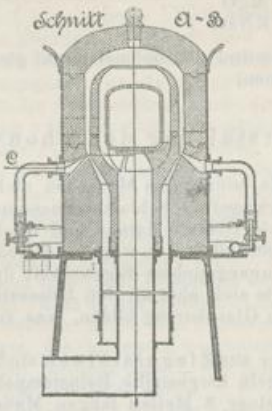
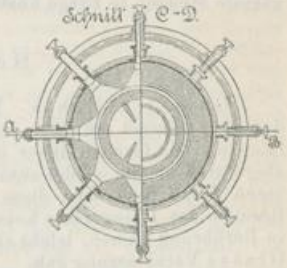


Fig. 575.



Als Scale benutzte Bischof bisher eine Reihe von natürlich vorkommenden Thonen: den Schieferthon von Saarau, den Zettlitzer Kaolin, die Thone von Stroud-Maiseroul, Mühlheim, Grünstadt, Oberkaufungen und Niederpleis. Dann das Niederschmelzen eines Stückchen Platindrahtes zu einer Kugel. Die Thone sind in der von Bischof verwendeten Beschaffenheit nicht käuflich zu haben. Das Platin hat aber, wie das Eisen, die Eigenschaft, unter Umständen aus den Feuergasen im glühenden Zustande Kohlenstoff aufzunehmen und dadurch seinen Schmelzpunkt zu verändern. Seger hat dagegen verschiedene Thonmischungen von ganz bestimmten Zusammensetzungen angegeben, welche, wie auch die Tetraëder zur Wärmemessung von der Königl. Porzellanmanufactur in Berlin-Charlottenburg bezogen werden können und somit vorzuziehen sind [1]).

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg); J. 1888, 793; 1891, 773; 1898, 719.

Es ist beachtenswerth, dass nach Versuchen von Cramer (J. 1892 u. 1897) beim starken Glühen Quarz bez. Kieselsäure und die Flussmittel des Thones theilweise flüchtig sind. So wurde beim Glühen von Kaolin ein Sublimat erhalten:

SiO_2	59,6
Al_2O_3	12,4
Fe_2O_3	9,1
CaO	1,2
MgO	7,5
KNaO	9,95

Er meint, dass die Flussmittel den Schmelzpunkt gleichmässig herabdrücken, wenn äquivalente Mengen in Frage kommen.

Herstellung der Thonwaaren.

Geschichtliches. Es konnte den Menschen nicht lange verborgen bleiben, dass in dem von Flüssen am Ufer abgelagerten Schlamm Fussspuren u. dgl. beim Trocknen erhalten blieben. Sie formten daher rohe Gefässe daraus und trockneten sie an der Sonne. Da diese aber durch Wasser wieder zusammenfielen, so war es ein grosser Fortschritt, als man durch irgend einen Zufall fand, dass diese unangenehme Eigenschaft durch Erhitzen verloren ging. Beim Brennen der Thongefässe konnte sich aber an den heissesten Stellen, wo die Stücke mit Asche in Berührung kamen, leicht ein Glasüberzug bilden, was zur Erfindung der Glasuren und des Glases Veranlassung gab.

Die ältesten Baudenkmäler aus Ziegelsteinen sind in Aegypten aufgefunden; so wurde festgestellt, dass der aus Ziegeln hergestellte Belustempel die Höhe eines Stadiums (200 m) gehabt hat, und dass er von einer 8 Meilen langen Mauer umgeben war. Das Alter dieser Bauwerke wird auf 12000 Jahre geschätzt. Auch einige Pyramiden wurden ganz aus Ziegeln hergestellt; eine solche von König Asychis erbaute trägt eine Steintafel mit folgender Inschrift: „Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden, denn ich rage vor ihnen ebenso hervor wie Zeus vor den Göttern. Denn mit der Stange in den See stechend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel daraus und erbauten mich auf solche Weise.“ — Aus Nilschlamm fertigten die Aegypter ferner keilförmige Ziegel zur Herstellung der ältesten bekannten Gewölbe, deren Alter bis 3000 Jahre v. Chr. hinaufreicht.

Massenhafter noch wurden gebrannte Steine in Babylon verwendet. „Wohlan, lasset uns Ziegel streichen und brennen“ sprachen die Babylonier bei dem bekannten Thurmbau (1. Buch Moses, 11. Kap., 3. Vers). Nach Herodot (1. Buch, Kap. 178) war Babylon mit einem Graben und einer Mauer von 50 Ellen Breite und 200 Ellen Höhe umgeben. „Während sie den Graben gruben, fertigten sie zugleich Ziegel aus der Erde, die aus den Gruben geworfen ward, und nachdem sie eine hinreichende Zahl von Ziegeln gestrichen hatten, brannten sie dieselben in Oefen.“ Die Herstellung von Backsteinen hatte demnach hier bereits 3000 v. Chr., wie man aus der schönen, lebhaft gefärbten Glasur der in den Ruinen Babylons gefundenen Ziegel schliessen muss, eine solche Vollkommenheit erreicht, dass die Erfindung der Ziegelbrennerei noch viel älter sein muss, als die Gründung der Stadt. Auch in China, Japan und Hinterindien sind Ziegelsteine seit undenklichen Zeiten in Gebrauch.

Griechen und Römer verwendeten allgemein Ziegelsteine; Vitruv (2. Buch, 3. Kap.) bespricht ausführlich getrocknete Lehmsteine *(lateres)* und gebrannte Ziegelsteine *(testae)*. Von Rom aus verbreitete sich der Backsteinbau über Italien, Gallien, Britannien, Spanien und Deutschland. Das älteste römische Backsteinmauerwerk in Deutschland ist am Dom zu Trier; die dazu verwendeten Ziegel scheinen aus der Zeit des Augustus zu stammen. Allgemeiner wurde in Deutschland die Herstellung und Verwendung der Ziegelsteine aber erst im 12. Jahrhundert. Von der Hansa wurden Ziegelsteinbauten ausgeführt in Antwerpen, Bergen, Petersburg, und der deutsche Ritterorden begann im J. 1276 das Schloss von Marienburg zu bauen. Aber selbst im 17. Jahrhundert war die Ziegelfabrikation in Deutschland noch mangelhaft, erst der neuesten Zeit war es vorbehalten, nicht nur den mechanischen Theil derselben sehr zu vervollkommnen, sondern auch die Anfänge einer wissenschaftlichen Grundlage zur Beurtheilung des Thones und des Brennprocesses zu schaffen.

Die Kenntniss der Töpferglasur muss ebenfalls sehr alt sein, denn schon Jesus Sirach sagt (Kap. 39, Vers 34): „Ein Töpfer muss bei seiner Arbeit sein, die Scheibe mit seinen Füssen umtreiben und immer mit Sorgen sein Werk machen und hat sein gewiss Tagewerk; er muss mit seinen Armen aus dem Thone sein Gefäss formiren und sich zu seinen Füssen müde bücken; er muss denken, wie er es fein glasire“ u. s. w. Wie so mancher andere Industriezweig, scheint

auch das Töpfergewerbe zuerst von den Aegyptern ausgeübt und von diesen auf die Israeliten übergegangen zu sein. Zur Zeit des Moses stand das Töpfergewerbe in hohem Ansehen. In Europa zeichneten sich die Etrusker durch Kunstfertigkeit und verschiedene Farben ihrer Töpferarbeit aus; zur Zeit des Plinius waren besonders die Städte Tralles in Lydien, Erythrea in Jonien, Adria in Oberitalien, Rhegium und Cumä in Unteritalien ihrer Töpferwaaren wegen berühmt. Bei den Griechen bildete die Töpferei bereits ein ansehnliches Gewerbe, besonders zu Athen, Corinth, Aegina und auf Samos; in ersterer Stadt war ein besonderes Viertel, Kerameikos, in welchem hauptsächlich die Werkstätten und Verkaufslocale der Töpfer sich befanden. Die ersten glasirten Thonwaaren waren mit kieselsaurem Alkali glasirt, erst im 12. oder 13. Jahrhundert tritt die Bleiglasur, von einem Töpfer in Schelstadt im J. 1283 erfunden, auf. Bis gegen das 14. Jahrhundert verwendete man in Europa nur plastischen Thon zu irdenen Gegenständen, deren Masse immer mehr oder weniger gefärbt war; die durchsichtige Bleiglasur, womit man diese Waaren überzog, verdeckte die unangenehme Farbe der Geschirre nicht. Der Zusatz von Zinnoxyd, welcher die Glasur weiss und undurchsichtig machte und sie in Email überführte, war daher ein grosser Fortschritt in der Thonwaarenfabrikation. Die weisse Emailschicht verdeckte die darunter liegende röthliche Masse des gebrannten Thones und erhöhte die Schönheit des daraus gefertigten Gegenstandes. Den Arabern und den Mauren Spaniens gebührt die Ehre der Entdeckung dieser wichtigen Verbesserung. Das emaillirte Thongeschirr verbreitete sich bis nach Italien und nahm nach und nach durch verbesserte Darstellungsart und besseres Material, namentlich durch die Bemühungen von Lucca della Robbia in Florenz (gegen 1430) und Orazzio Fontana zu Pesaro (gegen 1540), den Entdecker der unter dem Namen Majolica bekannten Geschirre, an Schönheit zu. Fast zu der nämlichen Zeit tritt auch in Nürnberg das emaillirte Thongeschirr auf. Auf welcher hohen Stufe überhaupt im 15. Jahrhundert die Töpferei in Deutschland stand, zeigen die kunstvoll gearbeiteten Wein- und Bierkrüge mit plastischen Zierden und zum Theil mit farbiger Glasur, die beim Ausgange des Mittelalters in Franken und am Niederrhein überall hin verbreitet waren.

In Deutschland stellte Böttcher zuerst 1704 das braune Jaspisporzellan und 1710 das weisse oder harte Porzellan her, in demselben Jahre wurde die Meissener Porzellanfabrik, die erste Europas gegründet; in Frankreich stellte man fast zu gleicher Zeit das Frittenporzellan dar. Erst mit Anfang des 19. Jahrhunderts ging auch Sèvres zur harten Masse über. Die Fabrikation von Thonwaaren in England nahm erst dann seinen Aufschwung, als gegen das Jahr 1725 Astbury den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, die vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, und wenige Jahre nachher Wedgwood (1730 bis 1795) die Thonindustrie verbesserte.

Die Behauptung der Chinesen, dass sie die Erfindung des Porzellans bereits vor 3000 Jahren gemacht hätten, ist nicht richtig; vielmehr tritt dasselbe unter dem Namen Yao erst im 9. Jahrhundert auf. Erst 100 Jahre später lernten sie die Anwendung des Blau unter der Glasur kennen. Dieser Fortschritt erschien alsdann aber so wichtig, dass das so verzierte Porzellan für den ausschliesslichen Gebrauch des Königs zurückgehalten wurde. Niemand hatte das Recht, derlei Porzellangegenstände zu erwerben, ja nicht einmal sie anzusehen! Im 13. Jahrhundert fing man an, die Porzellangefässe mit farbigem Grunde in Türkis, Gelb, Violett, ja sogar mit Malereien zu bedecken. Unter dem Kaiser Tsching-hoa (1465 bis 1488) entdeckte man das Verfahren, glasirte Porzellangegenstände mit farbigen Verzierungen zu versehen, oft prachtvollen Malereien mit vorwiegendem Grün. In der 5. Periode (1723 bis 1726) kommt dann Purpurroth u. dgl. dazu; doch beginnt bereits gegen Ende dieser Periode der Verfall der keramischen Kunst Chinas. Immer aber ist das Material zu dem chinesischen Porzellan ausgezeichnet, während die Japaner sie in der Decoration ihrer Thongefässe und Fayencen weit überflügelt haben. Prachtvolle Vasen liefert namentlich Satsuma.

Eintheilung der Thonwaaren. Nach der Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens), unterscheidet man dichte und poröse Thonwaaren. Die dichten sind so stark erhitzt worden, dass ihre Masse halbverglast erscheint; sie sind im Bruche glasartig, durchscheinend, undurchdringlich für Wasser und geben am Stahle Funken. Die poröse Thonwaare ist in der Masse nicht verglast und daher locker; ihr Bruch ist erdig, ihre Masse zerreiblich, lässt in nicht glasirtem Zustande Wasser durch und klebt an der Zunge. Die gebrannte Masse bleibt entweder rauh oder sie ist mit einer glasartigen Masse, Glasur, überzogen. Darnach kann man die Thonwaaren eintheilen in:

I. Dichte Thonwaaren. A. Porzellan. Nach Wagner (J. 1882) besteht das Porzellan aus einem thonerdefreien Glas, den Silicaten Al_2O_3, $2SiO_2$ und Al_2O_3, $3SiO_2$ nebst überschüssiger Kieselsäure. Man unterscheidet folgende 3 Hauptgruppen:

1. Hartporzellan, welches auf Bötticher's Erfindung direct aufgebaut ist und (wenn auch nach Proc. schwankend) etwa 80 bis 75 Proc. Kaolinerde, 20 bis 25 Proc. Feldspath in der Masse enthält und mit einer aus Kaolin, Quarz, auch z. Th. Feldspath und Kalk bestehenden Glasur überzogen wird. Dieser Gruppe gehören die älteren Porzellane von Meissen, Berlin und Sèvres an, Sèvres allerdings mit der Beschränkung, dass man dort als Glasur den natürlich vorkommenden Pegmatit von St. Yrieux anwendet. Diese Gruppe verlangt den höchsten Feuergrad im Gutbrand, gibt sich als ein weisses, mässig durchscheinendes Porzellan von höchster Widerstandsfähigkeit sowohl gegen Schlag und Stoss, als gegen Temperaturwechsel oder der Einwirkung starker Säuren und Alkalien.

2. Quarzporzellane, das sind Porzellane, in denen etwa 20 Proc. des Kaolins durch Quarz in der Masse ersetzt sind und eine Glasur erhalten, die aus wechselnden Mengen von Feldspath, Kalkscherben und Quarz besteht. Die Quarzporzellane sind meist stark durchscheinend mit schon etwas glasigem Bruch; sie besitzen eine geringere Schwindung und brauchen nur einen niedrigeren Feuergrad im Gutbrand, als die der ersten Gruppe. Man spart an Brennstoff und hat überhaupt eine leichtere Fabrikation; doch sind die Porzellane weniger widerstandsfähig und leichter zerstörbar, als die unter 1. aufgeführten. Diese Gruppe wird jetzt in den besseren privaten Porzellanfabriken Frankreichs, namentlich in Limoges, ferner in Oesterreich und besonders Nordböhmen, in neuerer Zeit auch in Deutschland hergestellt.

3. Die sog. Weichporzellane, welche weitere 20 bis 25 Proc. Thonsubstanz durch Flussmittel, wie Quarz und Feldspath, ersetzen, wohin das Seger-Porzellan, die pâte nouvelle, das chinesische und japanesische Porzellan zu rechnen ist; auch gehören dahin einige gleichwerthigere Porzellane aus deutschen Fabriken. Bei den Weichporzellanen war man in der Lage, die Scharffeuerfarben des Steingutes benutzen zu können, namentlich das sog. Pinkroth, eine durch geringe Mengen von Chromsäure gefärbte Verbindung von Zinnoxyd und Kalk, sowie die Oxyde des in der chinesischen Keramik stark angewendeten Kupfers. Die beabsichtigte Schaffung der kupferrothen Porzellane, welche schon (wenn auch erfolglos) von den älteren Keramikern auf Hartporzellan versucht worden ist, rief wohl in erster Linie das Bedürfniss nach einer flüssigen Masse und Glasur hervor, nachdem die Untersuchung der Chinaporzellane ihren geringen Thonerdengehalt ergeben hatte.

B. Steinzeug. Masse dicht, klingend, feinkörnig, nur an Kanten oder kaum durchscheinend, weiss oder gefärbt. Feines weisses Steinzeug ist nur durch die mangelnde Durchscheinheit äusserlich von dem Porzellan unterschieden.

II. Thonwaaren mit porösen Scherben. A. Feine Fayence mit durchsichtiger Glasur. Masse erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, etwas klingend, mit durchsichtiger, bleiischer, auch Borax, Feldspath u. s. w. enthaltender Glasur.

B. Fayence mit undurchsichtiger Emailglasur (auch Steingut genannt). Masse aus Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger weisser oder gefärbter zinnhaltiger Glasur (Email). Hierher gehören die Majoliken und emaillirten Fayencen des Mittelalters, die Delfter Waare u. s. w.

C. Gemeine Töpferwaare. Masse gewöhnlicher Töpferthon oder Thonmergel und stets röthlich gefärbt, weich und porös.

D. Ziegel, Terracotten, Backsteine, feuerfeste Steine (Tiegel, Röhren, Krüge u. s. w.). Masse erdig, immer gefärbt (brennt sich nicht weiss), porös, leichtflüssig, wenig klingend und undurchsichtig. Glasur nur ausnahmsweise.

Hartig (J. 1888) bezeichnet mit:

A) Irdenwaare, jedes unglasirte, nicht lackirte, undichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

B) Lackwaare, jede unglasirte, lackirte, im Scherben undichte farbiggebrannte Thonwaare;

C) Verglühgut, jedes unglasirte, undichte Erzeugniss von weissgebranntem Thon;

D) Schmelzwaare, jede glasirte Thonwaare von farbiggebranntem undichten Scherben;

E) Steingut, jede glasirte Thonwaare von weissgebranntem undichten Scherben;

F) Klinkerwaare, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

G) Steinzeug, jede glasirte Thonwaare von farbigdichtem Scherben;

H) Biscuit-Porzellan, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus weissgebranntem Thon;

I) Glasur-Porzellan, jede glasirte Thonwaare von dichtem weissen Scherben.

I. Porzellan. Das echte Porzellan ist zusammengesetzt aus einem Gemenge von Kaolin mit Feldspath als Flussmittel, welchem bisweilen Quarz, Kreide oder Gyps zugesetzt werden.

Rohstoffe der Porzellanfabrikation. Kaolin, Feldspath und Quarz müssen in unfühlbaren Staub verwandelt werden. Nach dem Zerkleinern wird gesiebt und geschlämmt. Die in der Berliner Porzellanmanufactur angewendete Masse besteht aus Kaolin und Feldspath, ohne Zusatz eines sonstigen Flussmittels. Ferner:

Nymphenburg		Wien		Meissen	
Kaolin von Passau	65	Kaolin von Zedlitz	34	Kaolin von Aue	18
Sand	4	Kaolin von Passau	25	Kaolin von Sosa	18
Quarz	21	Kaolin von Unghvar	6	Kaolin von Seilitz	36
Gyps	5	Quarz	14	Feldspath	26
Biscuitscherben	5	Feldspath	6	Scherben	2
		Scherben	3		

Seger untersuchte die Zusammensetzung feiner Massen aus 4 Porzellanfabriken, welche wegen ihres grossen Betriebes und ihrer vorzüglichen Producte als hervorragend bezeichnet werden können. Die mit A und B bezeichneten Massen werden in zwei französischen Fabriken verarbeitet, die Massen C und D in einer belgischen, und zwar die erstere für feine, letztere für gewöhnlichere Waare, während die Masse E aus einer deutschen Porzellanfabrik stammt.

Bestandtheile	Gesammt A	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt B	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt C	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt D	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt E	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)
Kieselsäure	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Thonerde	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Eisenoxyd	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Kalk	Spur	0	0	0	Spur	0	0,65	0	2,38	(2,38)
Magnesia	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	Spur	0
Kali	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Natron	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Kohlensäure	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
Wasser, org. Subst.	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Thonsubstanz		67,73		53,61		58,56		68,79		51,97
Quarzpulver		24,63		36,66		30,36		27,38		34,50
Feldspath		7,64		9,73		11,08		3,83		9,16
Kohlens. Kalk		0		0		0		0		4,37

Die Masse A wird nur durch Zusammenschlämmen und Sieben der Rohstoffe, wie sie die Natur liefert, gewonnen. Sie besteht aus dem an Feldspathresten reichen geschlämmten Kaolin von St. Yrieix, einem fetten und einem feinsandigen Thon; ein Zusatz von Feldspath als solchem oder gemahlener Kieselsäure als Quarz, Flint oder Sand findet nicht statt. Für die Masse B dienen Kaolin und plastischer Thon unbekannten französischen Ursprunges, die einen Zusatz von gemahlenem norwegischen Feldspath und von reinem Quarzsand erhalten. Für die Massen C und D wird englischer Kaolin *(China-clay)*, plastischer Thon aus Belgien, gemahlener englischer *Cornish stone* und Feuerstein von Dieppe verwendet. Der Unterschied der Massen besteht darin, dass die erstere reicher an Kaolin und *Cornish stone*, die zweite reicher an plastischem Thone ist. Das aus den Massen dargestellte Biscuit ist bei allen reinweiss und mit Ausnahme der Masse A, welche am wenigsten widerstandsfähig erscheint, mit einer Stahlklinge nicht angreifbar. Die Masse B scheint unter den übrigen die härteste und klingendste zu sein. Die durch Schwefelsäure zersetzbare Thonsubstanz ist bei allen 5 Porzellanmassen wesentlich gleich

zusammengesetzt (vgl. J. 1880, 481; 1881, 480). Die Massen zu chinesischem und japanesischem Porzellan sind eisenfrei (vgl. J. 1880, 485; 1890, 753).

Die Masse des neuen Sèvresporzellans (la pâte nouvelle de Sèvres) besteht nach Vogt (J. 1894) aus

Kaolin	38
Feldspath	38
Quarz	24

und die Glasur aus

Sand	43
Kreide	33
Biscuit der neuen Masse	24

Nachdem aus den Setzbottichen das Wasser abgelassen worden ist und die Masse sich als Brei mit 44 bis 56 Proc. Wasser abgeschieden hat, muss sie auf den knetbaren Zustand (mit etwa 25 Proc. Wasser) gebracht werden. Dieses geschieht durch Trocknen an der Luft oder auf poröser Unterlage, am besten aber durch Filterpressen.

Die Gleichförmigkeit der Masse erreicht man durch Kneten; die Plasticität wird wesentlich befördert, wenn man dieselbe an einem feuchten Orte längere Zeit sich selbst überlässt, wo dann eine Art Fäulniss eintritt. Zur Beförderung derselben wendet man Jauche und Moorwasser (mitunter auch Rübenmelasse) an. Nach Salvétat treten bei der Fäulniss der Porzellanmasse reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas auf, wahrscheinlich durch Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium und Zerlegung desselben durch Kohlensäure. Die eintretende schwarze Färbung der Masse und ihr Weisswerden an der Luft ist eine Folge der Bildung von schwarzem Schwefeleisen, welches an der Luft sich zu Eisenvitriol oxydirt, der mit den Waschwässern entfernt wird. Die hinreichend abgelagerte und wieder weiss gewordene Masse wird in feine Späne geschnitten, die von den Massearbeitern wieder zusammengeschlagen und zu Ballen geknetet werden.

Das Formen geschieht durch Drehen auf der Töpferscheibe, oder mit Hilfe von Formen. Die Töpferscheibe (Drehscheibe) besteht in ihrer einfachsten Form aus einer senkrechten eisernen Achse, einer oben darauf befestigten wagrechten hölzernen Scheibe, auf welcher die Masse gedreht wird, und einem unten angebrachten Schwungrade. Der Dreher hält die Daumen in den Mittelpunkt und drückt abwärts, so entsteht eine Höhlung, welche sich erweitert, wenn er die Daumen entfernt, und eine glockenähnliche Gestalt annimmt, sobald er die Daumen wieder nähert. Die Hände werden durch Eintauchen in Schlicker (in Wasser fein zertheilte Porzellanmasse) schlüpfrig erhalten. Die Masse wird entweder direct auf der Holzscheibe oder auf einer Unterlage von Gyps, welche mittels Schlicker auf der Scheibe befestigt ist, gedreht. Der Dreher vollendet die Form mit Hilfe des Steges, einer Art Lehre aus Eisen, Schiefer oder Horn, deren Form sich nach der Art des herzustellenden Gegenstandes richtet. Hierauf schneidet er das geformte Stück mit Hilfe eines feinen Messingdrahtes von der Scheibe ab und bringt es auf ein Brett, um es trocknen zu lassen.

Mit Formen: a) durch Pressen und mit Anwendung von trockener Masse; b) mit weicher, teigartiger Masse, oder c) durch Giessen mit flüssiger Masse. Gewöhnlich wendet man Formen von Gyps an. Man unterscheidet Ballenformerei und Schwartenformerei. Nach der ersten Art wird die Porzellanmasse in Stücken von der geeigneten Grösse, die von dem Ballen abgeschnitten werden, entweder so in die Form eingepresst, dass das Stück eine gleichmässige Scheibenstärke erhält. Man legt dann, wenn die Form aus zwei Hälften besteht, die beiden Hälften auf einander und vereinigt durch Druck die beiden geformten Hälften. Teller, Tassen und ähnliche Hohlgefässe formt man mit Hilfe von Schwarten, worunter man flache, dünne Blätter von Porzellanmasse versteht, welche man durch Schlagen mit einem hölzernen, mit Schafleder überzogenen Hammer oder durch Auswalzen erzeugt. — Das Formen von Porzellangegenständen durch Giessen aus dickem Massebrei beruht gleichfalls auf der Eigenschaft der Gypsformen, Wasser aufzunehmen und auf diese Weise die Porzellanmasse fester zu machen (J. 1885, 601). Die zum Giessen bestimmte Porzellanmasse wird mit Wasser zu einer dicken Schlempe angerührt, welche keine Luftblasen und keine Knoten enthalten darf. Sie wird in einen Behälter gebracht, von wo aus sie in die Formen gegossen werden kann, welche auf der inwendigen Fläche mit Hilfe eines Pinsels mit einer dünnen Schicht von Masse überzogen wurden. Man füllt die Form mit dem Massebrei an, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Luft aus der Form entweichen kann. Nachdem durch Absaugen von Wasser eine dünne Masseschicht entstanden ist, giesst man die flüssige Masse ab und füllt neue Masse nach, was so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Wanddicke erreicht ist. Man stellt so Porzellanröhren und Porzellanretorten dar; meist ist noch ein Abdrehen, Ausbessern, Verzieren durch Guillochiren und endlich ein Ansetzen von besonders geformten Theilen, z. B. Henkeln, nothwendig.

Gewisse Porzellanarbeiten werden aus freier Hand gefertigt, z. B. die Sculpturarbeiten und die Anfertigung von Blumen.

Nachdem die Porzellanwaaren geformt und durch das Abdrehen u. s. w. vollendet worden sind, werden sie bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten langsam getrocknet.

Glasur und Scherben. Abgesehen von den Fehlern, welche durch ungenügende Bearbeitung des Thones, mangelhafte Mahlung der Glasuren, ungleichmässige Mischung der Glasurbestandtheile, durch Fehler beim Angiessen, durch Einwirkung der Gase und andere Ursachen entstehen, bleiben noch drei Glasurfehler übrig[1]), welche von der Ausführung dieser Behandlungen vollständig unabhängig sind und wesentlich in der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Scherbenmaterialien einerseits und der Glasur andererseits begründet sind, nämlich das Abblättern der Glasur, das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur, welches vielfach zu gleicher Zeit mit Zertrümmerung des Scherbens verknüpft ist.

Der Fehler des freiwilligen Abfallens ist zumeist darauf zurückzuführen, dass eine mangelhafte Haftung zwischen Glasur und Scherben stattgefunden hat dadurch, dass aus irgend einem Grunde Stoffe zwischen Glasur und Scherben zwischengelagert sind, die durch die chemische Einwirkung beider nicht zerstört werden, so dass eine unmittelbare Berührung nicht stattfinden konnte. Es kann dies z. B. hervorgerufen werden durch Thonstaub, durch Flugasche u. dgl., welche bei einer bestimmten Zusammensetzung der Glasur nicht gelöst werden und gewissermaassen eine trennende Schicht bilden. Das Haften der Glasur auf dem Scherben setzt immer voraus, dass in mehr oder weniger hohem Grade eine chemische Einwirkung der Glasurbestandtheile auf den Scherben stattgefunden hat, dass also der Scherben von der Glasur angefressen worden ist. Ein solches Anfressen wird sich leichter vollziehen, wenn die Glasbildung auf dem Scherben selbst stattfindet, weniger leicht, wenn ein fertig gebildetes neutrales Glas auf den Scherben gebracht wird. Dieses freiwillige Abfallen kommt daher hauptsächlich dort vor, wo man fertig geschmolzene Fritten ohne irgend welchen Zusatz als Glasur aufträgt, z. B. bei der gemeinen Fayence, wo das fertig gebildete Zinnemail auf den Scherben aufgetragen wird.

Das Berliner Porzellan (S. 741) besteht wesentlich aus an Thonerde freiem Glase und dem Silicate $Al_2O_3 . 3SiO_2$; d. h. es ist überhaupt wie ein Glas zusammengesetzt, nur mit einer so grossen Menge von $Al_2O_3 . 3SiO_2$, dass es nicht transparent und flüssig wird. Nun aber zeigen die Versuche von Bischof, dass das genannte Thonerdesilicat bei der Weissgluthitze sich glasirt; es ist also anzunehmen, dass es mit dem übrigen Glase innig zusammenschmilzt zu einer zähen, gleichartigen Masse, jedenfalls viel inniger als das 2fache Silicat im Meissener Porzellane. Daraus erklärt es sich auch wohl, dass im Dünnschliffe das Berliner Porzellan ein ganz gleichartiges Aussehen hat ohne Ausscheidungen, während das Meissener Porzellan gleichmässig vertheilte Krystalle in einer Glasmasse zeigt. Da ferner das Berliner Porzellan dieselben Silicate wie die Gläser enthält, so muss die Vereinigung von Glasur und Scherben eine höchst innige sein und beide werden an der Berührungsstelle, indem die Glasur in den Scherben eindringt, einen ganz allmählichen Uebergang bilden, der gewissermaassen ein Ideal von Glasur- und Scherbenverbindung ist. Dieser besondere Umstand ist vielleicht der Grund, weshalb das Berliner Porzellan einen so hohen Ruf bei den Chemikern hat. Nicht nur, dass hier Glasur und Masse von solcher Zusammensetzung sind, wie sie die höchste Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen erfordert, sondern die vollkommene Gleichartigkeit der Zusammensetzung und die innige Verbindung von Glasur und Scherben bewirken es auch, dass bei noch so häufigen Temperaturwechseln u. s. w. keine Lockerung des Zusammenhanges, keine Haarrisse entstehen können.

Das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur erklären sich durch ungleiche Ausdehnung des Scherbens und der Glasur. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so gibt es Haarrisse, zieht sich der Scherben stärker zusammen, so springt die Glasur ab. — Wenn man nun zur Vermeidung dieser Fehler eine bestimmte Glasur festhält und verändert nach verschiedenen Richtungen die Beschaffenheit des Scherbens, oder hält den Scherben fest und verändert die Beschaffenheit der Glasur nach bekannten Richtungen, so kann man aus den dabei auftretenden Erscheinungen Schlüsse ziehen, in welcher Richtung sich die Ausdehnung des Scherbens und der Glasur durch die vorgenommenen Abweichungen verändert. Bekanntlich übt der Brand des Scherbens einen grossen Einfluss auf die Haltbarkeit der Glasur aus. In der Regel wird bei schwachem Brand eine Glasur haarrissig; bei stärkerem Brande nimmt die Haar-

1) J. 1880, 492; 1881, 508; 1882, 610; 1883, 609; 1884, 653; 1896, 714.

rissigkeit ab, um schliesslich vollständig zu verschwinden, weil nun die Ausdehnungscoëfficienten zwischen Glasur und Scherben gleich sind. Im Allgemeinen nimmt mit der Stärke des Brandes der Ausdehnungscoëfficient des Scherbens zu. (Vgl. S. 724.)

Zur Beseitigung der Haarrissigkeit oder Absprengung der Glasur soll man die Glasur schwerflüssig machen, den Scherben stärker brennen oder reicher an Quarz machen, den Quarz feiner nehmen, oder den Feldspathgehalt verringern. Beim Abreissen der Glasur kann man dadurch zu einer haltbaren Glasur kommen, dass man statt der schwerer schmelzbaren nur leichter schmelzbare Glasuren nimmt. Der Scherben kann dahin geändert werden, dass der Thongehalt vermehrt, der Quarzgehalt verringert, dass gröberer Quarz zugesetzt, der Feldspathgehalt erhöht, oder dass schwächer gebrannt wird. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass Glasuren im Allgemeinen um so stärker und früher haarrissig werden, je dicker sie liegen. Je dünner die Glasurschicht, desto länger kann sie rissefrei erhalten werden; aber der Bruch wird immer eintreten und man kann die Glasurrissigkeit nicht dadurch heben, dass man die Glasur dünn legt.

Farbige Porzellanglasuren werden bis jetzt wenig angewendet, weil es bei den hohen Temperaturen der Porzellanöfen und bei der bald oxydirenden, bald reducirenden Beschaffenheit der Brenngase schwierig ist, bestimmte Farben mit Sicherheit aus dem Brande hervorgehen zu lassen. Die auf Porzellan gewöhnlich angewendeten Glasuren entsprechen meist der Formel $RO . 1$ bis $1,25Al_2O_3 . 10$ bis $12SiO_2$. Um nun farbige Glasur herzustellen, fügt man der farblosen Glasur entweder farbige Metalloxyde zu, oder man ersetzt die farblosen Flussmittel nach äquivalenten Verhältnissen durch färbende Metalloxyde. Das erste Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn die zugefügten Metalloxyde ein starkes Färbungsvermögen haben, so dass sie nur in geringen Mengen zugesetzt zu werden brauchen, weil sie als Flussmittel wirken und die angegebene Normalformel erheblich verrücken können. Die Folge des Zusatzes färbender Metalloxyde ist Haarrissigkeit der Glasur, welche um so empfindlicher beim Porzellan wirkt, als sie meist von einem Loslösen der Glasurschicht vom Scherben begleitet ist. Das zweite Verfahren ist das richtigere, in so fern dabei die Normalformel nicht verändert wird, also auch ein Haarrissigwerden der Glasur nicht vorkommt. Da aber nur ein Theil der farblosen Flussmittel, deren Gesammtmenge selbst nur 8 bis 11 Proc. der Glasur beträgt, durch färbende ersetzt werden darf, so ist hier auch nur ein geringer Spielraum gegeben. Der Anwendung farbiger Glasuren für Hartporzellan tritt noch der Umstand hindernd entgegen, dass es ohne reducirende Flamme kaum gar zu bekommen ist, so dass nur Kobaltoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Gold, Platin und Iridium übrig bleiben. (Vgl. J. 1888, 800 u. 812.)

Bei der Glasur des Seger-Porzellans, welche der Formel $RO . 0,5Al_2O_3 . 5$ bis $6SiO_2$ entspricht, kann ohne Schaden mehr färbendes Metalloxyd in die Glasur eingeführt werden, ohne dass sie ein Blindwerden durch sich ausscheidendes Metalloxyd zeigt. Der Hauptvortheil dieser Glasuren besteht aber darin, dass sie sich auch bei oxydirender Flamme brennen lassen; man kann daher auch Kupferoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyd u. dgl. anwenden. Verfährt man bei Herstellung der farbigen Glasuren in der Weise, dass man in die Glasur für Kalk äquivalente Mengen von Monoxyden: Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd, für Thonerde die färbenden Sesquioxyde: Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und Uranoxyd einführt, so erhält man eine Farbenscala, deren Glieder nicht nur unter sich eine gleiche chemische Constitution aufweisen, sondern auch nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen, sich also in einem Feuer brennen lassen. Bemerkenswerth ist noch, dass sich auf diesem Porzellan auch das chinesische Kupferroth herstellen lässt, was bisher nur in Nanking möglich war (vgl. J. 1884, 682). Seger beschreibt die Herstellung der kupferrothen Glasur (J. 1890, 762). — Aventurinähnliche Glasuren werden mit Eisenoxyd und Kupferoxyd erzeugt (J. 1890, 766; 1896, 704). — Kaga-Roth wird durch Eisenoxyd erzeugt (J. 1888, 811), Rose-Dubarry mit Kaliumdichromat (J. 1888, 813).

Türkisblaue Glasuren mit 8 Proc. Kupferoxyd unter Zusatz von Zinkoxyd (J. 1895, 697).

In Meissen besteht die Porzellanglasur aus

Quarz	37 Th.
Kaolin von Seilitz	37
Kalk von Pirna	17,5
Porzellanscherben	8,5

In der Berliner Porzellanfabrik setzt man die Glasur zusammen aus

Kaolin von Morl (bei Halle)	31 Th.
Quarzsand	43
Gyps	14
Porzellanscherben	12

Versuche von Hecht (J. 1897) mit folgenden Glasuren

Hartporzellan-Glasur: $\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}1Al_2O_3\ 10SiO_2$

bestehend aus:

$0{,}3\ K_2O\ 0{,}3\ Al_2O_3\ 1{,}8\ SiO_2$ =	167,1 Feldspath
$0{,}7\ CaCO_3$ =	70,0 Marmor
$0{,}4\ Al_2O_3\ 0{,}8\ SiO_2$ =	89,2 Zettlitzer Kaolin (gebrannt)
$0{,}3\ Al_2O_3\ 0{,}6\ SiO_2\ 0{,}3\ H_2O$ =	77,7 Zettlitzer Kaolin (ungebrannt)
$6{,}8\ SiO_2$ =	408,0 Sand von Hohenbocka

Seger-Porzellan-Glasur: $\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\ Al_2O_3\ 4\ SiO_2$

bestehend aus:

$0{,}3\ K_2O\ 0{,}3\ Al_2O_3\ 1{,}8\ SiO_2$ =	167,1 Feldspath
$0{,}7\ CaCO_3$ =	70,0 Marmor
$0{,}2\ Al_2O_3\ 0{,}4\ SiO_2\ 0{,}2\ H_2O$ =	51,8 Zettlitzer Kaolin (ungebrannt)
$1{,}8\ SiO_2$ =	108,0 Hohenbockaer Sand

ergaben, dass sowohl die Seger-Porzellan- wie die Hartporzellan-Glasur auf einer ganzen Reihe von Massen hält, und zwar halten die Porzellanglasuren um so eher, je höher der Gehalt an Thonsubstanz in den Massen ist und je mehr von der Thonsubstanz einem plastischen Thon entnommen ist.

Das Auftragen der Glasur kann geschehen 1) durch Eintauchen, 2) durch Bestäuben, 3) durch Begiessen, 4) durch Verflüchtigen.

Das Porzellan wird vor dem Glasiren einem schwachen Brand, dem Verglühen unterworfen. Die mit Wasser gemahlene Glasur wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Teig angerührt; taucht man ein verglühtes Geschirr in die Glasurbrühe, so wird ein Theil des Wassers von der porösen Masse rasch aufgenommen und das in dem Wasser vertheilte Glasurmehl bleibt auf der Oberfläche des Porzellans als eine gleichmässige Schicht zurück.

Das Glasiren mittels Bestäuben findet nur bei gröberen Waaren Anwendung. Man beutelt über die frisch geformten noch feuchten Waaren Bleiglätte oder Mennige, zuweilen nur Bleiglanzpulver (Glasurerz); es bleibt alsdann eine Schicht davon auf der feuchten Oberfläche haften. Diese Pulver liefern das Bleioxyd, die Masse die Kieselsäure und die Thonerde, welche zur Bildung der Glasur erforderlich ist.

Das Glasiren durch Begiessen findet bei Geschirren Anwendung, welche keine Porosität mehr besitzen. Derartige Geschirre sind das Frittenporzellan und das englische Porzellan. Das Glasiren durch Begiessen kommt aber auch vor bei dem gewöhnlichen Töpferzeug und bei einigen Arten von Fayence. Man giesst die Glasurbrühe in oder auf die zu glasirenden Waaren, indem man sie durch Schwenken überall auszubreiten sucht. Durch dieses Glasirverfahren hat man die Möglichkeit, das Innere eines Gefässes mit einer anderen Glasur als die äussere Fläche zu versehen. So sind z. B. viele Fayencen inwendig weiss und auswendig braun glasirt.

Das Glasiren durch Verflüchtigung wird dadurch ausgeführt, dass man gegen das Ende des Brandes in dem Ofen einen salzigen oder metallischen Dampf (meist Chlornatrium) bildet, der sich mit der Kieselsäure der Masse zu einem wirklichen Glase verbindet. In neuerer Zeit verwendet man vielfach die Borsäure zum Glasiren. — Bei feinem Steinzeug, welches in Kapseln eingesetzt gebrannt wird, überzieht man die innere Fläche der Kapseln mit den Stoffen,

durch deren Verflüchtigung eine Glasur auf den eingesetzten Gefässen sich bilden soll. Eine gebräuchliche Mischung zum Glasiren der inneren Kapselfläche besteht aus Potasche, Bleiglätte und Kochsalz. Während des Brennens verflüchtigt sich Kochsalz und Chlorblei, welche mit der Kieselsäure der Geschirrmasse sich zu einer Glasschicht verbinden.

Kapseln. Aus Porzellanmasse hergestellte Gegenstände und überhaupt feinere irdene Waaren dürfen beim Brennen nicht der freien Einwirkung der Flamme ausgesetzt sein, weil Flugasche und Rauch eine Verunreinigung derselben bewirken würde; man muss sie deshalb in einer Umhüllung brennen, welche zu diesem Zwecke eigens aus Thon verfertigt und Kapsel oder Kasette genannt wird. Man fertigt die Kapseln aus Scharmotte. In die Kapsel legt man zuerst eine eben geschliffene Platte aus Kapselmasse (Pumbse) und stellt erst auf diese das Porzellan.

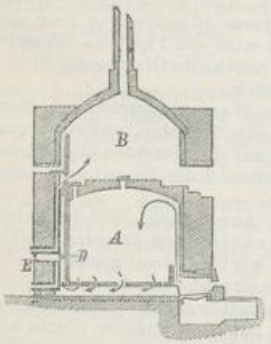
Brennen des Porzellans. Das Brennen des Porzellans zerfällt in das Verglühen und in das Glattbrennen, wodurch die Porzellanwaaren gargebrannt werden und zwar Masse und Glasur zu gleicher Zeit.

Porzellanofen. Die eingekapselte Waare wird in Stössen in den Ofen eingesetzt. Der alte Porzellanofen ist ein stehender Flammofen mit drei Geschoss und fünf Feuerungen mit Holzfeuerung eingerichtet. Die beiden unteren Geschosse dienen zum Gar-, Glatt- oder Starkbrennen des Porzellans; das obere Geschoss, die Krönung genannt, dient zum Rohbrennen. Am Boden der beiden unteren Abtheilungen sind die fünf Feuerungen angebracht.

Die Heizung geschieht zuerst in den unter den Feuerungen befindlichen Feuerkammern, indem man etwas Holz darin anzündet. Ist durch dieses schwache Feuer, das Flattirfeuer (Vorfeuer), die Waare bis zum starken Rothglühen erhitzt worden, so beginnt man das Scharf-, Gut- oder Glattfeuer. Nachdem der Ofen weissglühend ist, öffnet man die Probeöffnungen, nimmt die Probescherben heraus und beurtheilt den Schmelzgrad ihrer Glasur. Das Gutbrennen dauert 17 bis 18 Stunden; man verschliesst dann den Ofen und lässt ihn erkalten, wozu 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Zum Gelingen des Porzellanbrennens ist nicht nur eine sehr hohe Temperatur, nicht nur eine reichliche Entwickelung, sondern auch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der Flamme Bedingung, insofern letztere von wesentlichem Einfluss auf die Farbe des Productes ist, so dass häufige Gasanalysen (S. 55) zu empfehlen sind.

Der Porzellanbrennofen von Unger (J. 1899), aus Unterofen *A* (Fig. 576) und Oberofen *B* bestehend, dient zum Brennen von weissem Porzellan u. dgl. mit reducirender Flamme und darauf folgender Rauchverzehrung. Der untere Luftkanal, welcher nahe dem Boden ansaugt, öffnet sich innen bei dem Schauloch *E*, der obere saugt nahe über diesem Schauloch *E* an und öffnet sich schräg gegen die Sohle des Oberofens *B*, wo durch den schräg liegenden kurzen Kanal das Feuer rauchfrei in denselben eintritt. Der aufsteigende Kanal *D* ist bis an die Wölbung des Oberofens *B* weitergeführt und wird durch einen Scharmotteschieber oberhalb der Feuereinströmung in den Oberofen *B* geschlossen. Diese Platte, mit einem in diese Oeffnung von aussen eingeführten Eisenhalter leicht verschiebbar, wird zurückgezogen, wenn die durch die Rauchverbrennung vermehrte Hitze im Oberofen *B* zu gross wird, damit die längst rauchlose Flamme nun oben an der Wölbung eintritt und durch Füchse in die dritte Etage und in den Schornstein oder von der zweiten Etage schon in den Schornstein geht.

Fig. 576.



Die Einführuug der Gasfeuerung zum Brennen des Porzellans hatte lange Zeit mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, die indessen in jüngster Zeit durch Möller, Director der königl. Porzellanmanufactur in Charlottenburg und durch Mendheim beseitigt wurden (vgl. S. 755). Der von letzterem construirte Por-

zellangasbrennofen[1]) bewährt sich; die Waare wird überaus gleichförmig gebrannt, Verziehungen und Backrisse kommen selbst bei grossen Stücken selten vor und die Ersparnisse an Brennstoffen und Kapseln sind sehr bedeutend. Im Gasgenerator lässt sich jeder beliebige Brennstoff benutzen, während dies bei directer Feuerung nicht möglich ist. Da man im Gasofen Gas und Luft in jeder beliebigen Menge zur Verfügung hat, so hat man die Flamme ganz in der Gewalt, obgleich es nicht ganz leicht ist, die Mengen von Gas und Luft einander so anzupassen, dass weder ersteres, noch letzteres vorwaltet. Auch hier sind Gasanalysen erforderlich. (S. 57.)

Fehler der Porzellanmasse: Risse der Masse entstehen durch die kleinste Ungleichheit in der Zusammenziehung, zuweilen auch durch Aufsitzen des Porzellans auf einer Unterlage. — Das Verziehen kann davon herrühren, dass entweder die Flamme zu stark auf gewisse Theile des Stückes wirkte, oder die Masse in Folge fehlerhafter Zusammensetzung zu schmelzbar war. Die Porzellanmasse ist so empfindlich gegen Druck, dass sie an einer nur etwas mehr gedrückten Stelle weniger schwindet als an andern Stellen und man daher an einem auf der Scheibe gedrehten Stücke die Spirale sieht, nach welcher der Arbeiter beim Aufdrehen mit den Fingern von der Mitte gegen auswärts oder von unten nach auswärts gefahren ist. Dieser Fehler wird der Wund genannt. — Flecken können von Körnern der Kapseln herrühren, welche auf das darin befindliche Porzellan gefallen und darauf eingeschmolzen sind. Solche Stellen kann man zuweilen ausbessern. Häufig haben die Flecken in der Einwirkung des Rauches auf die Porzellanmasse ihren Grund und tragen dann dazu bei, dass das Geschirr dem Ausschuss beigesellt werden muss (vgl. J. 1883, 618). — Die gelbe Färbung, welche die Masse zuweilen während des Brennens annimmt, rührt theils von der Einwirkung des Rauches, theils auch von einer oxydirenden Einwirkung der Flamme her, welche das Eisen der Masse in Eisenoxyd überführt; zeigt die Glasur zahlreiche Haarrisse in gewisser Regelmässigkeit, so nennt man solche Geschirre craquelirt.

Porzellanmalerei. Die Porzellanfarben sind gefärbte Gläser, welche durch Aufschmelzen (Einbrennen) auf die Porzellanmasse Festigkeit und Glanz erlangen. Zur Erzeugung jeder Farbe gehört das farbegebende Metalloxyd und der Fluss. Je nach ihrem Verhalten im Feuer theilt man die Porzellanfarben ein in Scharffeuerfarben und Muffelfarben. Erstere enthalten färbende Oxyde, die vollkommen oder mindestens so feuerbeständig sind, dass sie die zum Scharfbrennen erforderliche Hitze unverändert ertragen. Man trägt sie unter der Glasur auf und schmilzt sie mit derselben. Da die meisten Metalloxyde bei der Temperatur des Scharffeuers ganz oder zum Theil sich verflüchtigen und einen unreinen Ton geben, so sind die meisten Porzellanfarben Muffelfarben, welche stets nach dem Glasiren auf der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt werden (vgl. J. 1884, 674). Die in der Porzellanmalerei angewandten Metallverbindungen sind folgende:

Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb und Sepia,
Chromoxyd für Grün,
Kobaltoxyd und Kalium-Kobalt-Nitrit für Blau und Schwarz,
Uranoxyd für Orange und Schwarz,
Manganoxyd für Violett, Braun und Schwarz,
Iridiumoxyd für Schwarz,
Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb,
Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth,
Ferrochromat für Braun,
Bleichromat und Baryumchromat für Gelb,
Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe,
Goldpurpur für Purpur und Rosenroth.

Von diesen Oxyden sind zu Scharffeuerfarben anwendbar das Uranoxyd für Schwarz, das Kobaltoxyd für Blau, das Chromoxyd für Grün, das Mangan- und Eisenoxyd für Braun und Schwarz, das Titanoxyd für Gelb, Nickeloxyd für Olivengrün, Gold für Rosa, Iridium und Platin für Schwarz und Grau (vgl. J. 1888). Die meisten Metalloxyde, so das Eisenoxyd, das Chromoxyd, das Iridiumoxyd, besitzen schon von Hause aus den gewünschten Ton; diese werden nur mit dem Flussmittel zusammengerieben und als Farbe benutzt; einige Oxyde erlangen die verlangte Färbung erst, wenn sie durch Schmelzen in Silicate oder Borate übergegangen sind. So müssen z. B. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erst mit Kieselsäure und Borsäure, Antimonoxyd mit

1) Vgl. Gustav Möller, Die neue Bauanlage der königlichen Porzellanmanufactur zu Berlin 1873.

dem Bleioxyd des Flusses zusammentreten, damit eine blaue, grüne oder gelbe Farbe sich bilde. Letztere Farben heissen Schmelzfarben, weil sie ihre Farbe erst erhalten, wenn sie mit dem Flussmittel zusammengeschmolzen werden, zum Unterschiede von den Frittefarben, deren Verwendung ein Fritten vorausgehen muss, durch welches die Farbe in einen halbverglasten Zustand versetzt wird. (Vgl. J. 1885, 595.)

Das Einbrennen der Farben bei den Muffel- oder Schmelzfarben geschieht in der Muffel aus Kapselmasse gefertigt, welche in dem Muffelofen zum Glühen erhitzt wird. Da die Muffelfarben stets auf der Glasur sich befinden, so lassen sich meist fühlbare Erhabenheiten wahrnehmen; da sie ausserdem gefärbte Bleigläser und deshalb weich sind, so unterliegen diese Farben doppelt der Abnutzung — Uebelstände, die bei den Scharffeuerfarben, als unter der Glasur liegend, nicht vorkommen.

Das zur Vergoldung angewendete Gold wird aus seiner Lösung in Königswasser durch Oxalsäure gefällt. Man wendet als Fluss basisches Wismuthnitrat an und verdünnt das Gold mit Quecksilberoxyd. Das Muschel- oder Malergold besteht aus den Schabinen von der Bereitung des echten Blattgoldes. Die Vergoldung muss auf die von Fett vollständig befreite Fläche aufgetragen werden, weil sonst das Gold nicht haften würde. Das Einbrennen geschieht in der Muffel. Da das Gold dabei nicht schmilzt, sondern nur durch den schmelzenden Fluss auf das Porzellan befestigt wird, so zeigt es nach dem Brennen keinen Glanz (Mattgold), welchen es erst durch das Poliren erhält. Bei der Meissner Vergoldung oder Glanzvergoldung (zuerst 1830 auf der k. sächs. Porzellanfabrik in Meissen angewendet) entsteht der Glanz während des Brennens selbst. Das hierzu angewendete Goldpräparat enthält 8 bis 16 Proc. Gold in Form von Goldchlorid, Goldsulfuret oder Knallgold, ausserdem meist kleine Mengen von Wismuth, die das Aufbrennen begünstigen.

Das Versilbern und Platiniren ist nur in geringer Ausdehnung üblich. Das Schwarzanlaufen der Versilberung auf Porzellan durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen kann man verhindern, wenn man vor dem Brennen auf das Silber eine sehr dünne Schicht Gold ausbreitet. Es entsteht dann eine weisse Legirung von Gold-Silber, welche beständig ist. Silber und Platin werden mit basischem Wismuthnitrat gemengt, aufgetragen und eingeschmolzen; sie werden nachträglich polirt. Glanzplatin und Platinlüster erhält man durch Auftragen von Platinsalmiak mit Lavendelöl oder Schwefelbalsam und Einbrennen.

Lithophanien. Das Durchscheinende des Porzellans hat man zur Darstellung der Lithophanien oder Lichtbilder benutzt, in flache Gypsformen mit Reliefzeichnungen gepresste dünne und nicht glasirte Porzellanplatten, welche im durchfallenden Lichte in Folge der zweckmässig abgestuften Dicke Licht und Schatten der Figuren mit einer sonst unerreichbaren Wärme und Weichheit im Uebergange der Töne zeigen. — Bei Email ombrant oder Email de Rubelles oder Lithoponien sind die dunkelsten Stellen am meisten vertieft, daher am dünnsten, da das Bild nicht im durchgehenden, sondern im auffallenden Lichte betrachtet wird. Diese Gegenstände erhalten eingedrückte Vertiefungen, welche dann mit halbdurchsichtiger gefärbter Glasurmasse ausgefüllt werden, wobei die tiefsten Stellen dickere Schichten von Glasur aufnehmen und daher dunkler erscheinen als die erhabeneren Stellen, welche weniger mit Glasur bedeckt werden und dadurch heller bleiben. Derartige Sachen werden in prachtvoller Ausführung von Villeroy und Boch in Mettlach geliefert.

Das französische Weichporzellan, porcélaine tendre, wurde zuerst in Rouen im 17. Jahrh. hergestellt, seit 1756 in Sèvres. Nach Auffindung der Kaolinlager bei Alençon und St. Yrieix ging Sèvres zu Hartporzellan über und gab die Herstellung des Weichporzellans auf. Wegen der Schönheit und Bildsamkeit des Stoffes verdient dasselbe aber dennoch Beachtung. Lauth (J. 1888) erhielt dasselbe wieder mit Hilfe von Stas'schem Glas, welches besteht aus:

Kieselsäure	77,0
Natron	7,7
Kali	5,0
Kalk	10,3

Folgende Masse gibt ein gutes Frittenporzellan:

Sand	49,0	entsprechend	Kieselsäure	30,61
Stas'sches Glas	27,5		Thonerde	2,62
Kreide	16,7		Kalk	13,27
Weisse Erde von Dreux	6,8		Alkalien	3,80

Das Brennen geschieht bei ungefähr 1300°, bei welcher Temperatur die Masse dem Verziehen nicht ausgesetzt ist, wenn man die üblichen Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Einkapseln und Stützen der Stücke anwendet.

Dem französischen Porzellan steht nahe das Kryolithglas oder Heissgussporzellan.

Das englische Porzellan (und zum Theil auch der nordamerikanische *Iron stone*) besteht in der Masse aus plastischem Thon, aus Porzellanerde von Cornwall (sog. *China clay*), *Cornish stone*, Feuerstein und Knochenasche.

Couper fand in drei Sorten englischen Porzellans:

Kieselsäure	39,88	40,40	39,68
Thonerde	21,48	24,15	24,65
Magnesia	—	0,43	0,31
Kalk	10,06	14,22	14,18
Calciumphosphat	26,44	15,32	15,39
Alkali	2,14	5,28	5,79

Die Glasur besteht aus *Cornish stone*, Kreide, Feuerstein, Borax und Bleioxyd. Da die Glasur leichter schmelzbar ist als die Masse, so muss letztere im ersten, stärkeren Feuer gargebrannt werden, ehe im zweiten kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird. Das englische Porzellan wird daher weniger haltbar und wird leichter rissig, als das harte; auf der anderen Seite ist die Masse des englischen Porzellans plastischer, bedarf zum Garbrennen wegen der überwiegenden leichtflüssigen Bestandtheile eines geringen Feuers und ist deshalb dem Verziehen beim Brennen weniger ausgesetzt. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht namentlich der Vorzug, dass die englischen Porzellane ohne Schwierigkeit mit geringer Scherbenstärke hergestellt werden können, während andererseits dieselben vermöge ihrer leichtflüssigen bleihaltigen Glasur die Anwendung der schönsten Farbentöne zu Verzierungen gestatten.

Parian und Carrara. Das parische Porzellan oder Parian (nach der durch ihren Marmor berühmten Insel Paros) ist unglasirtes Statuenporzellan von einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse, weniger Fluss und mehr Kieselsäure enthaltend. Die Farbe der Masse zeigt einen etwas milden gelblichen Ton; die Oberfläche ist wachsartig und fettähnlich schimmernd. Die Zusammensetzung des Parians ist eine sehr verschiedene; manche Probe enthielt Calciumphosphat, andere Baryumsilicat, noch andere nur Kaolin oder Thon und Feldspath. — Carrara steht zwischen Parian und Steinzeug in der Mitte und ist weniger durchscheinend als Parian und von etwas weisserer Farbe.

Steinzeug. Die Masse ist dicht, klingend, feinkörnig, gleichartig, nicht an der Zunge hängend und somit undurchlassend für Feuchtigkeit. Die Masse ist halb verglast, aber nicht aufgelöst wie bei dem Porzellan und nur an den Kanten oder kaum durchscheinend. Das feine weisse Steinzeug unterscheidet sich nur durch Abwesenheit der durchscheinenden Eigenschaft äusserlich von dem Porzellan. Das feine weisse Steinzeug besteht in der Masse aus plastischem, weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein und einem feldspathartigen Mineral als Flussmittel. Die Glasur enthält Bleioxyd und Borax und ist durchsichtig. Das Flussmittel ist in dem Steinzeug stets in grösserer Menge vorhanden als in dem Porzellan und macht gewöhnlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der Masse aus; das Steinzeug wird daher bei niedrigerer Temperatur gebrannt. Da die Masse zum Theil aus plastischem Thone besteht, so ist sie weit bildsamer als die Porzellanmasse (J. 1893, 715).

Das weisse oder gefärbte unglasirte Steinzeug oder Wedgwood besteht in der Masse aus plastischem, weniger feuerbeständigem Thone, Kaolin, Feuerstein und Cornish stone, ist weit leichtflüssiger als Porzellan und erfordert daher einen geringeren Hitzegrad zum Brennen. Das farbige Steinzeug wird in der ganzen Masse, oder nur oberflächlich durch eine Belegung mit einer Schicht von sog. Angussfarben gefärbt; das Angiessen geschieht besonders bei den blauen und grünen Massen. Die gefärbten Wedgwoodwaaren sind unter den Namen Aegyptian, Bamboo, Basaltgut, Biscuitgut, Jaspisgut u. s. w. bekannt.

Das gemeine Steinzeug gehört noch zu den Thongeschirren mit verglaster Masse, deren halbgeflossener Zustand jedoch nur durch eine stärkere Einwirkung des Feuers auf die

nicht vollständig feuerbeständige Thonmasse bewirkt wird. Die Masse besteht hauptsächlich aus plastischem Thone, zum Theil mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thones vermindert, z. B. feinem Sand oder gemahlenen Scherben von gebranntem Steinzeug. Geschirre aus Steinzeug vertragen plötzlichen Temperaturwechsel schlecht und eignen sich deshalb nicht als Kochgeschirre, dagegen sind sie vortrefflich, wenn es sich um besondere Reinhaltung und eine gewisse chemische Beständigkeit der Masse oder um eine beträchtliche Stärke handelt. Daher ihre Anwendung zu Mineralwasserkrügen, Säureflaschen, Gefässen zu chemischem Gebrauche, Gefässen zum Einmachen der Früchte in Essig und Salz u. s. w. Die Farbe des gemeinen Steinzeuges ist meistens grau [1]).

Steinzeug für grosse chemische Gefässe besteht aus (J. 1895):

Thon, fett	6
Thon, mager	11
Sand, weiss, fein	3
Pechstein, gemahlen	1,5
Feldspath, „	0,5

Steinzeug, feines, für chemische Geräthe:

Thon, fett	6
Quarz, calcinirt, fein gemahlen	2,5
Pechstein, desgl.	1,75
Feldspath, desgl.	0,50

Meist wird weniger Werth auf eine absolute Säurebeständigkeit, als auf die physikalische Beschaffenheit und mechanische Widerstandsfähigkeit gelegt. So werden beispielsweise die Tourrils vorgezogen, welche einen guten Puff vertragen können, vorausgesetzt, dass der Scherben so dicht ist, dass die Säure nicht durchschwitzt. Chlortöpfe und Kühlschlangen sollen wenig empfindlich gegen Temperaturwechsel sein. Drucktöpfe (Montejus) sollen wieder widerstandsfähig gegen Druck sein. Alle Anforderungen, welche also an säurebeständige Gefässe gestellt werden, sind mehr physikalischer als chemischer Natur. Erst in neuerer Zeit wird auch eine grössere Säurebeständigkeit verlangt und besonders von Fabriken, welche die zu Glühstrümpfen erforderlichen seltenen Erden fabriciren. Diese Erden sollen möglichst frei von Kieselsäure und Thonerde sein, weil diese Stoffe die Dauer der Strümpfe beeinträchtigen. Die Frage, ob es wirklich säurefeste Gefässe gibt, ist zu verneinen, sobald thonhaltige Gefässe in Frage kommen. (J. 1897.)

Der zur Herstellung chemischer Apparate verwendete Steingutthon von Devonshire und Dorsetshire besteht aus:

Kieselsäure	72,23	74,34
Thonerde	23,25	20,32
Eisenoxyd	2,54	1,34
Kalk	Sp.	0,06
Magnesia und Alkalien	1,78	3,92

In der Regel wird die Salzglasur (S. 741) verwendet:

$$2\,NaCl + SiO_2 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\,HCl.$$

Nur zur Glasirung enghalsiger Gefässe wird eine eigentliche Glasurmischung verwendet; empfohlen (J. 1891, 783) werden folgende:

Kieselsäure	61,8	65,1
Kalk	13,5	13,7
Thonerde	10,8	13,1
Alkalien	11,1	7,2
Eisenoxyd	0,8	0,9

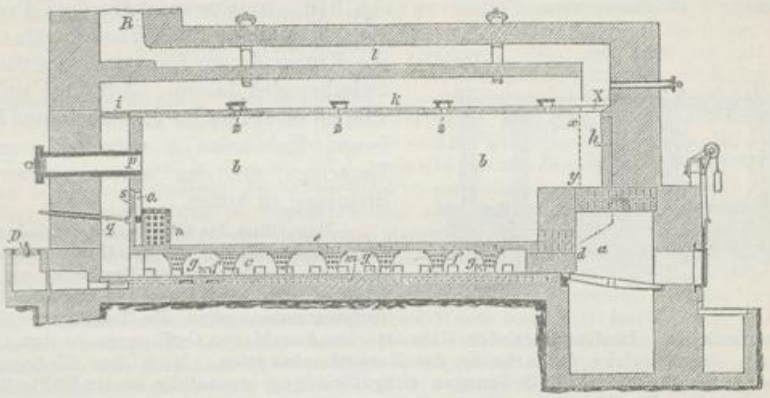
Brennöfen. Für gemeines Steinzeug und für gewöhnliche Töpferwaare verwendet man meist liegende Brennöfen. Das gemeine Steinzeug wird unmittelbar der Einwirkung des Feuers ausgesetzt (J. 1889, 809).

---

1) Wirthschaftlich wichtig sind die sog. Coblenzer Geschirre (aus Höhr, Grenzhausen, Baumbach im Krugbäckerland bei Vallendar). Man unterscheidet „Krugbäcker“, welche nur Krüge oder Mineralwasserflaschen liefern, von den „Kannebäckern“, welche sich mit der Fabrikation von Bierseideln, Literkrügen und Haushaltungsgegenständen befassen.

Zum Brennen glasirter Thonwaaren ist nach Seidel (J. 1891) der Feuerherd *a* (Fig. 577) mittels eines Gewölbes überdacht, während der unter den eigentlichen Brennraum *b* des Ofens führende Kanal *c* an seinem dem Feuerherd zunächst liegenden Ende ebenfalls bei *d* gewölbt ist. Durch diese Wölbung bez. Einschnürung wird erzielt, dass die Feuergase vor ihrem Uebertritt in Kanal *c* eine mehr-

Fig. 577.



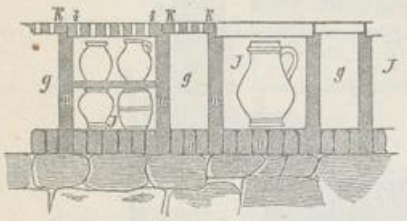
fache Wirbelbewegung machen müssen. Der Kanal *c* wird durch eine aus einzelnen Platten zusammengesetzte Decke *e* abgedeckt, welche auf den mit Durchgangsöffnungen versehenen Trägern *f* ruhen. Zur Sicherung einer allseitigen Umspülung des Brennraumes sind am Boden des Kanals *c* und in den Seitenwänden genannten Raumes eine Anzahl von Durchgangsöffnungen *g* vorgesehen, durch welche die Heizgase in den den Brennraum umgebenden Spalt *h* übertreten können. Die durch den Spalt *h* hindurchgehenden Gase treten seitlich aus und ziehen in Gemeinschaft mit den durch den Kanal *c* streichenden Gasen über die Decke *k* des Brennraumes *b* nach dem Kanal *l* und dem Schornstein *R*. Letzterer kann sich auch unmittelbar an das verlorene Ende der Decke *k* anschliessen. Die in Folge der Umspülung der Heizgase aus dem in der Thonwaare enthaltenen Kalk und aus den Glasuren sich entwickelnden Salzdämpfe und anderen Niederschläge entweichen durch einen in der Decke *k* gelassenen Spalt *X*, der sich über die gesammte Breite des Brennraumes erstreckt.

Um einestheils dieses Abziehen der Salzdämpfe und anderen Niederschläge aus der Thonwaare, welche bis zu einer gewissen Höhe den Brennraum *b* anfüllt, zu beschleunigen, gleichzeitig aber von vornherein einen gleichmässigen Zug im Brennraum zu sichern, ist unterhalb des Kanals *c* ein im Zickzackwege hin- und hergeführter Luftkanal *m* in das Mauerwerk eingebaut, welcher Kanal in seinem vorderen Ende in einen luftdicht abschliessenden und regelbaren Deckel *D* endigt, an seinem anderen Ende in den Brennraum dergestalt mündet, dass die aus dem Kanal *m* austretende heisse Luft in vielen Strahlen quer durch den Brennraum hindurchstreicht. Zu diesem Zweck ist die Austrittsmündung des Kanals *m* von einer mit durchbrochenen Wänden versehenen Haube *n* überdeckt, welche hinter einer mit gitterartigem Ziegelwerk *o* durchbrochenen Wand sich befindet. Die gitterartigen Durchgangsöffnungen sind für gewöhnlich von einer von aussen wegnehmbaren Platte *s* überdeckt. Zu bemerken ist noch, dass die Decke *k* mit einer Anzahl Abzugsöffnungen *z* versehen ist, welche durch Ofenkacheln, deren Rumpf an der einen Seite abgeschlagen ist, überdeckt werden, so dass die Salz-

dämpfe ebenfalls einen freien Ausgang finden, ohne dass die über die Decke *k* hinstreichenden Gase in den Brennraum *b* eintreten können. Erkennt man durch Oeffnen des Schauloches *p*, dass die Waare in Rothglut übergegangen ist, so reisst man, nachdem man vorher den Deckel des Luftkanals *m* luftdicht abgeschlossen und verklebt hat, von aussen durch Stange *q* den Stein oder die Platte *s* weg, so dass die reine und stark oxydirende Flamme aus dem Kanal *c* quer durch den Ofen geleitet wird.

Die Sohlenanlage für Steinzeugöfen von Merkelbach (J. 1887) besteht aus senkrecht eingemauerten Platten *m* (Fig. 578), welche so angeordnet sind, dass sie abwechselnd die Feuerkanäle *g* und die Räume *J* zum Einsetzen von Steinzeug zwischen sich lassen. Auf diese stehenden Platten *m* werden die durchlöcherten Platten *i* und Kehlsteine *k* aufgelegt, um eine Unterlage für das weiter einzusetzende Steinzeug zu bilden.

Fig. 578.



Man führt das Glasiren meist dadurch aus, dass man, wie S. 741 erwähnt, während des Brennens Kochsalz in den Brennofen wirft. Das Glasiren wird erst gegen das Ende des Brandes vorgenommen, wenn die Temperatur im Ofen möglichst hoch ist. In dem liegenden Ofen ist eine Anzahl von Oeffnungen in dem Gewölbe angebracht, durch welche die Arbeiter das Kochsalz einwerfen. Nach dem Einbringen des Kochsalzes verschliesst man die Oeffnungen einige Zeit lang, worauf die zweite Hälfte Kochsalz eingebracht wird. Ein Ofen von mittlerer Grösse verlangt etwa 40 bis 50 k Kochsalz. Die so erhaltene Glasur (Natrium-Aluminiumsilicat) ist fast farblos und die Geschirre zeigen dann die Farbe ihrer Masse.

Unter dem Namen Terralith und Siderolith werden von Villeroy & Boch in Mettlach Thonwaaren verfertigt, welche zwischen Steinzeug, Steingut und gewöhnlicher Töpferwaare in der Mitte stehen, aber mit keiner Glasur, sondern mit einem starken, einfach gefärbten oder bronzirten Firnissüberzug versehen sind. Solche Geschirre können, da die Farbe der Masse durch die Lackirung versteckt wird, aus gefärbten Thonen hergestellt werden, welche man genau so wie die Masse in den Steingutfabriken behandelt.

Fayence[1]). Die Masse der zu der Fayence zu rechnenden porösen Thonwaaren ist undurchsichtig, von mehr oder weniger lockerem Gefüge und wenig oder nicht klingend. Sie besteht wesentlich aus plastischem Thone oder einem Gemenge von diesem mit gemeinem Töpferthone. Die feine Fayence (Halbporzellan) besteht in der Masse wesentlich aus plastischem Thone, versetzt mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, mit Kaolin oder Pegmatit. Die Gemengtheile der feinen Fayence sind so gewählt, dass sich die Masse vollkommen oder fast weiss brennt; sie erhalten eine durchsichtige, farblose Glasur, so dass die Farbe der Geschirre die durch die Glasur hindurchgehende Farbe der Masse ist. Die Zusammensetzung der Glasur ist daher je nach der Natur der Masse und der Bestimmung des Geschirres sehr verschieden (vgl. J. 1885, 597; 1891, 788).

Die ordinäre Fayence (Steingut) besteht aus einem Gemenge von plastischem Thon und Mergel oder Quarzsand. Sie enthält 15 bis 25 Proc. Kalk, welcher bei der niederen Brenntemperatur seine Kohlensäure nur zum Theil verliert, so dass sie im gebrannten Zustande, mit Säuren übergossen, aufbraust. Ihr Gefüge ist locker, ihre Farbe in Folge eines Eisenoxyd-

1) Die Fayence hat ihren Namen von der Stadt Faenza in Mittelitalien. Im 9. Jahrhundert verfertigten die Araber in Spanien schon Fayence, von dort kam sie nach der Insel Majorka (früher Majolika genannt), woher auch der Name Majolika für Fayence stammt und im 13. Jahrhundert nach Italien, wo die Majolikaindustrie vom 15. Jahrhundert ab zu hoher Blüthe sich entwickelte, mit dem 17. Jahrhundert aber abzunehmen begann. Im 16. Jahrhundert wurden auch in Deutschland, namentlich in Nürnberg, Gefässe und Oefen aus Fayence hergestellt.

gehaltes stark gelb, so dass die gemeine Fayence mit einer undurchsichtigen Glasur überzogen werden muss. Die Glasurmasse wird meist aus einer Mischung von Sand, Aescher (Gemenge von Blei- und Zinnoxyd) und Kochsalz hergestellt (vgl. J. 1887, 815).

Die Fayence wird ebenso wie das Porzellan zweimal gebrannt, das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Glasur; bei der Fayence ist aber der erste Brand der stärkste. Das Brennen der Fayence erfolgt in Kapseln oder in oben und unten offenen Cylindern (Koken), in welchen man die zu brennenden Geschirre mit Hilfe von Pinnen befestigt. Das hartgebrannte Fayencegeschirr wird sofort glasirt, indem es in die mit Wasser zu einer dünnen Schlempe angerührte Glasur einige Augenblicke getaucht wird.

Als bleifreie Glasur für bessere Steingutgefässe benutzt man für die Innenseite eine weisse Angussmasse, die aus 40 Th. weissem Thon, 15 Th. feinem Kies, 15 Th. feingemahlenen Porzellanscherben und 20 Th. Feldspathpulver hergestellt wird. Die lederhart getrockneten Geschirre werden zuerst in die braune Glasurmasse bis zum Rande getaucht, wieder getrocknet und dann weiss ausgegossen. Man bringt dann die Gefässe in die Kuppel des Ofens zum Verglühen. Die Glasur für die Innenseite besteht aus 11 Th. Feldspath, 15 Th. gebranntem Kies, 9 Th Porzellanscherben, 9 Th. kohlensaurem Kalk und 3,5 Th. gebranntem Kaolin. Die Geschirre werden hierauf innen glasirt, etwa auf die Aussenseite gelangte Glasur durch Abbürsten entfernt und dann in Kapseln gebrannt. Der obere Rand ist ebenfalls glasirt. Das Abkühlen erfolgt wie früher im geschlossenen Ofen. — Zur Herstellung einer billigen porzellanähnlichen Waare mit brauner Aussenglasur bereitet man sich eine Masse aus 48 Th. Kaolin, 6 Th. Porzellanmehl, 20 Th. gebranntem weissem Kies und 6 Th. Feldspath. Das Glasiren von Aussen erfolgt auch in diesem Falle vor dem Brennen mit der braunen Glasur, der Boden der Gefässe wird natürlich von der Glasur befreit und dann die Waare bei abgehendem Feuer verglüht. Da die Masse schon weiss ist, so ist eine weisse Angussmasse bei dieser Waare nicht erforderlich, und es kann die verglühte Waare innen mit der angegebenen weissen, durchsichtigen Glasur ausgegossen werden. Das Ausbrennen erfolgt in Kapseln bei starkem Steingutfeuer.

Nach Schmelzversuchen von Seger (J. 1889) mit bleifreien Glasuren erfordern die kalkhaltigen Glasuren auch hohen Thonerdegehalt. Man wird bei den kalkthonerdehaltigen Glasuren, mit den anzuwendenden Fritten zwischen den Grenzen

$$0{,}6\ (K_2O,\ Na_2O),\ 0{,}8\ CaO,\ 1{,}0\ Al_2O_3,\ 0{,}8\ SiO_2,\ 0{,}5\ B_2O_3$$

und

$$2\ (K_2O,\ Na_2O),\ 1{,}6\ CaO,\ 1{,}2\ Al_2O_3,\ 1{,}0\ SiO_2,\ B_2O_3$$

bleiben müssen, wenn man eines Erfolges sicher sein will, und nicht über die Goldschmelzhitze beim Aufbrennen der Glasuren hinübergehen darf. Ein Hinderniss für die Anwendung kalkthonerdehaltiger Glasuren bilden einmal der hohe Schmelzpunkt der Fritten, der ein Einschmelzen derselben in dem stärksten Feuer der Rauhbrände nöthig macht, ferner auch dass die bisher für das Einschmelzen der Fritten benutzten Oefen, die sich selbst entleeren, nicht werden verwendbar sein, da die stark thonerdehaltigen Flüsse sehr zähflüssig sind, und die Fritten schlecht abfliessen werden. (Vgl. J. 1896, 706.)

Nach Rix (J. 1899) liegt die Zusammensetzung bewährter bleifreier Glasuren zwischen den Grenzen

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O\\0{,}8\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5{,}0\ SiO_2\\1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.\quad \text{und}\quad \left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}4{,}0\ SiO_2\\0{,}5\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Hierbei entsteht stets eine klare Glasur. Verdoppelt man jedoch die Borsäuremenge, so findet eine Trübung statt, und verdoppelt man die Menge dann nochmals, so entsteht ein milchweisses Glas. Für das Verhältniss der Basen ist die Grenze $0{,}2\ K_2O : 0{,}8\ CaO$, da mehr Kalk in allen Fällen eine Trübung hervorruft.

Für die Herstellung transparenter farbiger Emails gibt Deck[1]) Vorschriften:

1) Fluss oder durchsichtige Glasur	a. härter	b. weicher
Mennige, chem. rein . . .	30	35
Quarzsand, reinster . . .	50	45
Potasche	12	12
Sand	8	8

2) Lapis-Lazuli-Blau		3) Türkis-Blau		4) Dunkel-Violett	
Fluss . . .	95	Fluss . . .	93	Fluss . . .	92,4
Kobaltoxyd .	0,7	Kupferoxyd .	7	Manganoxyd	9
Kupferoxyd .	4,3			Kobaltoxyd .	0,6

1) Deck: La Faïence (Paris 1887).

5) Grün		6) Dunkel-Seladon, Oliven-Grün		7) Ocker-Gelb	
Sand . . .	35	Fluss . . .	89	Fluss . . .	45
Mennige . .	55	Kupferoxyd .	3,4	Eisenoxyd .	10
Potasche . .	5	Manganoxyd	2,5	Sand . . .	20
Borax . .	5	Eisenoxyd .	6,1	Mennige . .	25
Kupferoxyd .	4				

Man schmilzt diese Mischungen in guten hessischen Tiegeln, giesst sie aus und mahlt sie sehr fein. Leicht ist unter Benutzung der einfachen Formeln und Verwendung weiterer Oxydfarben die Anzahl der farbigen Glasuren zu vermehren und man kann die Färbungen der einzelnen Glasuren dadurch heller stimmen, dass man mehr Fluss, d. h. wasserhelle Glasur hinzufügt. (Vgl. J. 1896, 717.)

Zartrosa erhält man mit Gold (J. 1891, 791). — Roth mit Chromoxyd (J. 1891, 787). — Zur Herstellung eines brauchbaren Pinkpräparates wird 1 Th. dichromsaures Kalium mit etwas Wasser und Alkohol in einer Schale feinst gerieben, indem man nach und nach 8 Th. Marmormehl und 1,65 Th. reines Zinnoxyd zusetzt, und die fast trocken gewordene Mischung auf das Innigste zusammenreibt. Diese Mischung gibt man in flache, unglasirte Schüsseln in 3 bis 4 cm hoher Schicht und setzt sie in einer Kapsel dem Majolika- oder Steingutglattbrande aus. Die dann gebildete, braunviolette Masse wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, ein zweites Mal im Ofen geglüht und wieder mehrmals gut ausgewaschen. Zum Verdünnen dient folgender Versatz: 2 Th. reines Zinnoxyd, 2 Th. feinst gemahlener Quarz und 1 Th. Marmormehl oder Schlämmkreide gemischt und in Gefässen ebenfalls dem Majolika- oder Steingutglattfeuer ausgesetzt (vgl. J. 1891, 790). Dunkelroth erhält man aus 5 Th. des trockenen Pinkpräparates und 7 Th. des obigen Versatzes, die auf einer Mühle auf das Feinste gemahlen, nochmals gewaschen und getrocknet werden. Das hellviolette Präparat ist für Majolikafarben sofort zu verwenden. Soll dasselbe zur Erzeugung einer Fondfarbe dienen, also besser decken, so versetzt man 5 Th. Pinkpräparat mit nur 5 bis 6 Th. Fluss. — Purpur: 8 Th. Dunkelroth und 1 Th. RKO (reines Kobaltoxyd) feinst gemahlen. — Den Majolikafluss frittet man aus einem innigen Gemenge von 22,5 Th. Quarzmehl, 18,5 Th. krystallisirtem Borax, 30,5 Th. Mennige, 16,5 Th. Feldspathmehl, 5,0 Th. Kaolin und 7,0 Th. Schlämmkreide. — Um genanntes Dunkelrothpräparat für eine rothe Steingutglasur oder Steingutscharffeuerfarbe verwenden zu können, setzt man es dem Glattofenfeuer aus, wobei es eine schöne lichtrothe Farbe annimmt. — Eine dunkelrothe Glasur kann man herstellen aus: 70 Th. Steingutglasurfritte, 15 Th. Feldspath, 15 Th. Mennige und 10 bis 12 Th. geglühtem Dunkelroth. — Die Steingutglasurfritte erhält man aus: 25 Th. Mennige, 35 Th. Quarzmehl, 10 Th. krystallisirtem Borax, 12 Th. Kaolin und 18 Th. Schlämmkreide (J. 1889, 821).

Das Bedrucken der Fayence geschieht vor dem Auftragen der Glasur und zwar meist in Schwarz, Blau oder Pink. Für Schwarz wendet man ein Gemenge von Hammerschlag, Braunstein und Kobaltoxyd oder Chromschwarz an, für Blau Kobaltoxyd, welches man, je nach der helleren oder dunkleren Farbe, die man erzielen will, mit Feuerstein und Schwerspathpulver versetzt; das Gemenge wird gefrittet, die Fritte dann gemahlen und mit einem Fluss, aus gleichen Theilen Flintglas und Feuerstein bestehend, versetzt.

Lüster. Eine sehr beliebte Decoration der Fayence wird dadurch hervorgebracht, dass man derselben einen zarten metallischen Anflug gibt, welcher seinen Glanz allein durch das Brennen erhält, während dickere Metallschichten den Glanz erst nach dem Brennen durch das Poliren erhalten. — Goldlüster wird häufig zum Verzieren der Fayence gebraucht. Burgoslüster ist Goldlüster, in sehr zarter Lage aufgetragen; dieser Lüster bedingt zugleich eine rosenrothe Färbung der Glasur und gewährt demnach die doppelte Wirkung von Farbe und Goldglanz. — Platinlüster wird durch Mischen von wasserfreiem Platinchrorid mit Lavendelöl oder einem andern ätherischen Oele, oder mit Schwefelbalsam erhalten. — Silberlüster ist gelb. — Zur Erzeugung der Lüsterfarben wendet man die Metallresinate an, die man in Lavendel- oder Baldrianöl gelöst aufträgt und einbrennt.

Thönerne Pfeifen. An die Fayencefabrikate schliessen sich die Thonpfeifen (kölnische Pfeifen) [1]) an. Man verwendet zu ihrer Fabrikation Pfeifenthon, der eine schöne weisse Farben haben, keine Eisentheile, keinen Sand und kein Calciumcarbonat enthalten und sich weiss brennen soll.

---

1) Die Fabrikation der kölnischen Pfeifen hat sich in der Umgegend von Coblenz concentrirt. Im Jahre 1879 betrug die Production daselbst 22 Millionen Stück und beschäftigte gegen 300 Arbeiter. Zu 6 Mark das Tausend werden sie in ganz Europa, mehr noch in Amerika abgesetzt.

Kühlkrüge. Die Kühlkrüge oder Alcarrazas haben eine vasenähnliche Gestalt und die Bestimmung, Flüssigkeiten, besonders Wasser abzukühlen. Füllt man ein solches Gefäss mit Wasser, so sickert ein Theil der Flüssigkeit durch die Poren der Wände und verdunstet an der äusseren Fläche. Die Porosität dieser Gefässe wird theils durch schwaches Brennen, theils durch Beimengung von Stoffen, die beim Brennen zerstört werden, theils auch durch Zusatz von Kochsalz, welches nach dem Brennen ausgelaugt wird, hervorgebracht.

Töpfergeschirr. Für das gemeine Töpfergeschirr werden verschiedene Thonarten angewendet, welche leicht und in der Nähe zu haben sind.

Für die sogenannte Weisstöpferei wendet man gewöhnlich den gemeinen Töpferthon an, für die Brauntöpferei, zu welcher das Bunzlauer Geschirr gehört, benutzt man einen ziemlich feuerbeständigen Thon.

Man findet zuweilen Thone, welche sich nach dem Durcharbeiten im natürlichen Zustande verarbeiten lassen, weil sie schon an und für sich Sand enthalten. Das Oberlausitzer Töpfergeschirr wird z. B. ausschliesslich aus Thon vom Thonberge bei Kamenz in Sachsen hergestellt; dieser Roththon ist theils fett, theils mager; beide Arten werden in den Sümpfgruben, in welche der Thon unmittelbar vom Thonberge, um eingeweicht zu werden, gebracht wird, gemischt und zwar $^2/_3$ magerer mit $^1/_3$ fettem Thon. Die fertigen Geschirre werden mit Lehmbeguss überzogen, getrocknet und frei im Ofen gebrannt (J. 1889, 821).

Wo derartige Thone nicht vorkommen, ist man genöthigt, zu dem Thon Zusätze zu machen von Sand, Feuerstein, Kreide u. dgl. Das Töpfergeschirr wird auf der Drehscheibe geformt, der gedrehte Gegenstand wird lufttrocken gemacht und dann glasirt. Da diese Thonwaaren bei schwachem Feuer gebrannt werden, so muss die Glasur leichtflüssig sein; eine solche ist die Bleiglasur, ein Aluminiumbleiglas, welches aus feingepulvertem Bleiglanz (Glasurerz) und Lehm (Thon und Sand) zusammengesetzt ist. Wenn das Bleioxyd im richtigen Verhältniss zur Kieselsäure des Thons angewendet wurde, so ist das entstehende Bleiglas in den gewöhnlichen, in der Haushaltung vorkommenden organischen Säuren nicht löslich und die Bleiglasur zulässig. Ist hingegen ein Theil des Bleioxydes mit der Kieselsäure nicht verbunden, so löst sich ein Theil des Bleies schon im heissen Essig; die Benutzung von mit solcher Glasur versehenem Geschirr ist sehr bedenklich. Man verwendet daher vielfach bleifreie Glasuren, so z. B. durch geeignete Anwendung von Wasserglas oder einem Gemisch davon mit Calciumborat (J. 1883, 615). — Empfehlenswerth sind die Thonglasuren (vgl. auch S. 749).

Die zu brennenden Geschirre werden ohne Kapseln gebrannt. Nach der Feuerung hin kommen die Geschirre auf fusshohe Unterlagen (Brennscherben), weiter nach einwärts stellt man sie auf die mit Sand bestreute Ofensohle. Zuerst macht man schwaches Feuer und verstärkt es nur allmählich. Das Vorfeuer währt 11 bis 12 Stunden, das Scharffeuer 4 bis 5 Stunden. Etwa 18 bis 24 Stunden nach beendigtem Brennen können die gebrannten Geschirre aus dem Ofen entfernt werden.

Backsteine, Ziegel. Die Fabrikation der gebrannten Steine aus Thon beschäftigt sich mit der Herstellung von Backsteinen (Mauerziegel oder Barnsteine), Dachsteinen, Pflasterziegeln (Fliessen) und Terracotten.

Terracotta. Unter Terracottwaaren versteht man in der weitern Bedeutung des Wortes gebrannte, unglasirte Gegenstände von gelb- oder rothgebranntem Thone, demnach auch die Ziegel- oder Backsteine; im engern Sinne braucht man dagegen nur den Namen Terra cotta, um zu Bildwerken und Bauornamenten (Spitzbogenfenster, Portalverzierungen, Kreuzblumen, Rosetten u. dgl.) bestimmte gebrannte Thongegenstände zu bezeichnen.

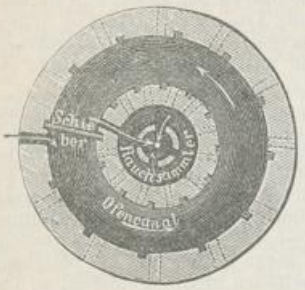
Ziegel. Es lassen sich aus sehr verschieden zusammengesetzten Thonen Backsteine von der erforderlichen Beschaffenheit herstellen, vorausgesetzt, dass man beim Brennen die zweckmässigste Temperatur anwendete (vgl. S. 735). Glimmer, Feldspath, sowie Eisenoxyd wirken als Flussmittel und sind daher bis zu einem gewissen Grade eher nützlich als schädlich, weil sie das Zusammensintern der Masse beim Brennen befördern. Kieselgerölle, gröbere Stücken von kohlensaurem Calcium und Gypskrystalle sind hinderlich.

Das Formen der Backsteine, Dachziegel u. dgl. geschieht theils durch Handarbeit, grösstentheils aber durch Maschinen.

Das Brennen der an der Luft getrockneten Backsteine oder Ziegel geschieht in Meilern (Feldbrennerei) oder Oefen.

Immer mehr Verbreitung finden die Ziegelöfen mit ununterbrochenem Brande (continuirliche Brennöfen). Bahnbrechend waren die Ziegelöfen von Hoffmann und Licht. Der Ringofen von Hoffmann zeigt meistens ein 3 bis 4 m hohes, glattes, oben flaches Gebäude, dessen Aussenmauern mit Böschung versehen sind. Aus der Mitte dieses Bauwerkes steigt gewöhnlich der Schornstein auf, welcher jedoch auch ausserhalb des Ofens angebracht werden kann. Das Ganze ist zum Schutze gegen schädliche Einflüsse der Witterung leicht überdacht. Der Ofen selbst kann rund, oval, oblong, drei- oder viereckig, selbst hufeisenförmig gestaltet sein. Der Brennraum ist ein überwölbter, in sich selbst zurückkehrender Kanal (Fig. 579). Derselbe hat in seiner Decke eine grosse Anzahl gleichmässig vertheilte Oeffnungen: die Heizlöcher.

Fig. 579.



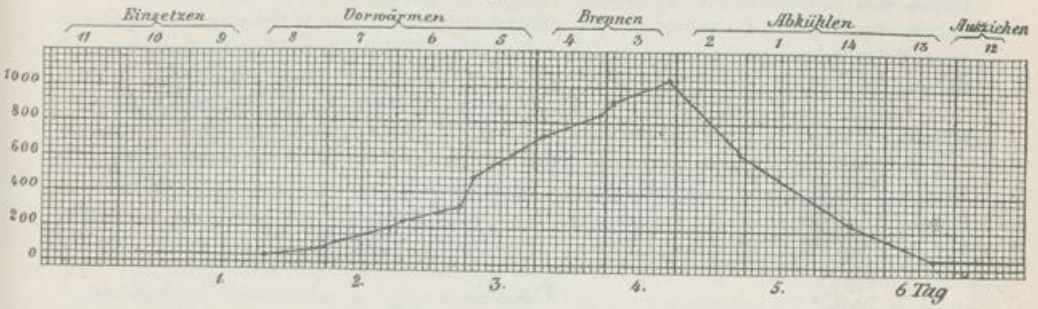
Eine bewegliche Wand (auch Schieber genannt) kann nun, den ganzen Brennraumquerschnitt ausfüllend, in den Kanal so eingesetzt werden, dass jedesmal zur Rechten derselben vorne eine Thüröffnung, zur Linken derselben hinten ein Rauchabzug sich befindet. Neuerdings verwendet man statt des äusseren Schiebers Papier, welches — sobald das Feuer in eine Kammer vorschreiten soll — durch eine angebrachte Schnur zerreisst. Alle äusseren Thüröffnungen und alle Rauchabzüge können verschlossen werden. Ist der Querschnitt des Ofens durch Einführung der beweglichen Wand an einer Stelle geschlossen (Fig. 579), welche zur Rechten eine Thüröffnung in der Aussenwand des Ofens hat, zur Linken auf der hintern Wand des Kanals ein Rauchabzug, ferner diese Eingangsthüre und der Rauchabzug geöffnet, alle übrigen Eingangsthüren der äussern und alle übrigen Rauchabzüge der hintern Ofenwand geschlossen, so geht die Luft durch eine geöffnete Thür in den Brennraum, durchzieht diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers, tritt hier durch den geöffneten Rauchabzug in die Rauchkammer ein, um aus dieser in den Schornstein abzuziehen (Fig. 579).

Wenn die der offenen äusseren Thüre zunächst stehenden Waaren am meisten und der Art abgekühlt sind, dass sie zum Herausziehen tauglich, so kann man sie durch frische ungebrannte Waare ersetzen; der Abschluss des Ofens geschieht darauf an der nächsten, nach rechts liegenden Eingangsthüre und hinter den frisch gesetzten Waaren durch Versetzen der beweglichen Wand um diese Länge, sog. Kammer. Diese Thüre wird dann geöffnet, dagegen die früher offene geschlossen; ebenso wird der nächste Rauchkanal geöffnet, dagegen der früher geöffnet gewesene geschlossen und zu gleicher Zeit wird auch das Feuer um die Länge der Abtheilung vorgeschoben. Durch stetes Wiederholen dieses Vorgangs macht das Feuer die Runde im Ofen, gleichzeitig findet das Ausziehen fertig gebrannter und das Einsetzen frischer Waare rings um den Ofen herum ebenfalls ohne Unterbrechung statt.

Nach Versuchen des Verf. (J. 1878, 646) betrug z. B. die Dauer eines Brandes für die 14 Kammern eines Ringofens nur 7 bis 8 Tage, das Feuer schritt demnach rasch vor. Während des Versuches waren die Schürlöcher der 14. Kammer zur rascheren Abkühlung geöffnet, Kammer 3 war im Vollfeuer und aus 7 und 8 wurden die Gase abgesaugt. Die höchste Temperatur betrug hier 1057°, während die Gase mit 108 und 172° entwichen. Die Schaulinie (Diagramm) Fig. 580 zeigt das Anwachsen und Abnehmen der Temperatur. Der Verf. zeigte ferner, dass der Kohlensäuregehalt der vom Boden abgesaugten Gase wesentlich grösser ist als unter dem Gewölbe, sodann, dass Kohlenoxyd nur auftritt, wenn die Gase unmittelbar von den ein-

gestreuten Kohlen entnommen werden. Da somit bei Ringöfen selbst vorübergehend kaum von reducirender Feuerung die Rede sein kann, wodurch die durch schwefelhaltige Kohlen veranlassten Missfärbungen beseitigt würden (vgl. S. 729), so sind im

Fig. 580.



Allgemeinen im Ringofen reinfarbige Verblendsteine schwieriger herzustellen als in anderen Oefen. 1000 Ziegelsteine erforderten 180 k westfälische Grusskohle mit 10 Proc. Asche.

Der Ringofen kann für einen sehr grossen, aber auch für einen kleinen Betrieb eingerichtet werden. So liefern die kleinsten bis jetzt erbauten Ringöfen täglich etwa 2500 Ziegelsteine, während die grössten in derselben Zeit 30 000 bis 40 000 Steine brennen.

Ueber die Kosten der Ringöfen macht Düberg (J. 1889) Angaben. Auf 1 cbm nutzbaren Brennraum rechnet man 300 Backsteine deutsches Normalformat 25 × 12 × 6,5 cm (J. 1897, 724).

Die Ringöfen sind vielfach abgeändert [1]). Um z. B. die Gase in auf- bez. absteigender Richtung durch die einzelnen Kammern streichen zu lassen, dienen in der Zugrichtung verlaufende offene, durch Platten *h* (Fig. 581 und 582) ganz oder theilweise abgedeckte Kanäle *g*. Dieselben können am Ende jeder Kammer durch

Fig. 581.

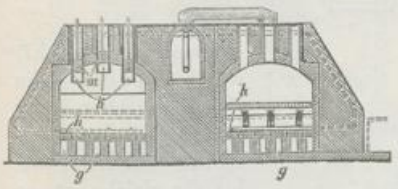


Fig. 582.

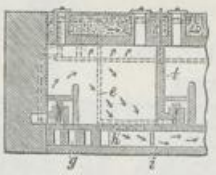
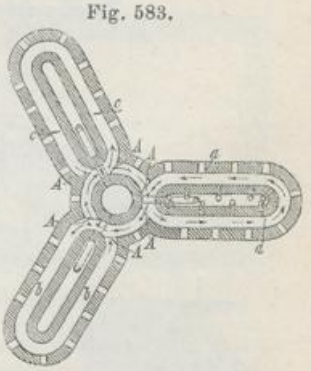


Fig. 583.



Schieber *i* abgesperrt werden. Ferner sind in den Trennungswandungen *t* der einzelnen Kammern nahe dem Kammergewölbe durch Schieber *m* absperrbare Kanäle *k* angeordnet (J. 1899, 686).

Nach Neudecker (J. 1897) können die einzelnen zu einem System vereinigten Ofenringe *a b c* (Fig. 583) durch entsprechende Anordnung von Brandmauern *A* von einander getrennt werden. Je nach der Art der Trennung bez. Verbindung unter einander können sie entweder sämmtlich oder zum Theil unabhängig von einander, jeder für sich betrieben oder in der Art mit einander vereinigt

1) J. 1889, 804; 1890, 754; 1891, 785; 1892, 644; 1893, 713; 1894, 757; 1896, 708; 1897, 723; 1898, 715; 1899, 684.

werden, dass ein einziger Brennkanal entsteht, in welchem der Betrieb u. U. mit mehreren Feuern geführt werden kann.

Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Brennöfen ist der von Bock construirte Kanalofen erwähnenswerth [1]). Die zu brennenden Ziegel u. dgl. werden auf Rollwagen den abziehenden Feuergasen entgegen bis an die Feuerstelle geführt, dort gar gebrannt und geben im weiteren Durchfahren des Kanals ihre Wärme an die ihnen entgegenströmende Verbrennungsluft ab. Das Vorschieben der Wagen veranlasst oft Schwierigkeiten.

Als grosser Fortschritt ist die Einführung der Gasfeuerung zu begrüssen [2]). Bei dem Ringofen mit Gasfeuerung von Escherich strömt das in den Generatoren G erzeugte Gas von den Kanälen v aus in die aus Hohlsteinen aufgebauten Röhren d und tritt aus zahlreichen seitlichen 5 bis 20 mm weiten Oeffnungen, wo es 3 bis 20 cm lange Flammen senkrecht zur Zugrichtung bildet (Fig. 584 und 585). Durch diese Vertheilung des Gases wird erreicht, dass die Waare selbst von der

Fig. 584.

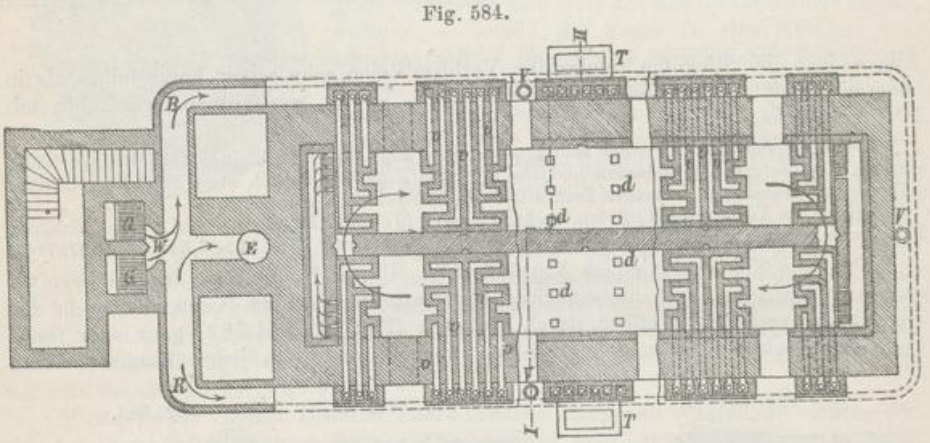
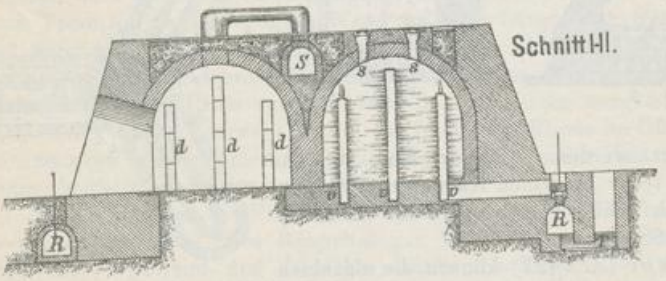


Fig. 585.



Flamme nicht berührt wird und dass die Zusammensetzung der Gase im ganzen Querschnitt des Brennkanales die gleiche ist, so dass verhältnissmässig leicht reine Farben zu erzielen sind. Will man mit reducirender Flamme arbeiten, so braucht man nur den Zutritt der Luft durch entsprechende Einstellung des Rauchventiles zu mässigen. Da der Eintritt des Gases und der Abzug des Rauches räumlich weit von einander getrennt sind, so war es möglich, den Ringkanal R gleichzeitig für Gas und Rauch

1) J. 1875, 734; 1876, 675; 1877, 549; 1878, 653.

2) J. 1880, 490; 1881, 491; 1882, 627; 1884, 645; 1885, 603; 1887, 814; 1888, 815; 1889, 806.

zu verwenden, indem man diesen Kanal durch entsprechende Stellung der Wechselklappe bei *W* einerseits mit den Generatoren *G*, andererseits mit dem Schornstein *E* verbindet. Der aus dem Gase abgeschiedene Theer sammelt sich in den Behältern *T*. Durch zahlreiche Querkanäle *v* steht nun der Ringkanal mit sämmtlichen Ofenkammern in Verbindung, ist jedoch selbst durch drei Glocken *V* in vier Abtheilungen getheilt, deren erste mit den Ofenkammern 1 bis 4, die zweite mit den Kammern 5 bis 8 und die vierte mit den Kammern 13 bis 16 in directer Verbindung steht. Durch Heben und Senken der Glocken kann man die Verbindungen zwischen den Abtheilungen 1 und 2, 1 und 3, 4 und 3 u. s. w. beliebig herstellen und unterbrechen, ferner durch entsprechende Stellung des Wechselapparates und der Glocken jede Abtheilung des Ringkanales bald mit dem Generator, bald mit dem Schornstein in Verbindung setzen. Dieselben Kanäle und Glocken, welche die Einführung und Vertheilung des Gases in den einzelnen Kammern bewirken, dienen auch zur Abführung des Rauches; die ganze Anlage wird dadurch verhältnissmässig billig. Zu erwähnen ist schliesslich noch der Schmauchkanal *S* und die zwischen je zwei Reihen Pfeifen angebrachten Schaulöcher *s*. Ein derartiger Ofen in Kolbermoor für Ziegel gebraucht für je 1 cbm Brennraum 80 k Torf, ein anderer Ofen in Hartmannsdorf für je 100 k gebrannten Kalk 33 k Braunkohle.

Mendheim in München erzielt für die Kammern von Gasbrennöfen mit ununterbrochenem Betriebe dadurch eine gleichmässige Temperaturvertheilung, dass er durch die Ventilöffnungen *a* (Fig. 586 bis 588) einer jeden Ofenkammer Generatorgas in den Kanal *b* und von hier mittels der Zweigkanäle *c* unter die Ofensohle treten lässt. Hier tritt ein Theil desselben durch die Oeffnungen *d* in den mit Waare besetzten Ofenraum, nachdem noch unterhalb der Sohle erhitzte Luft aus den Kanälen *z* hinzugetreten ist und Flamme gebildet hat, welche zunächst von unten nach oben den Einsatz durch-

Fig. 586.

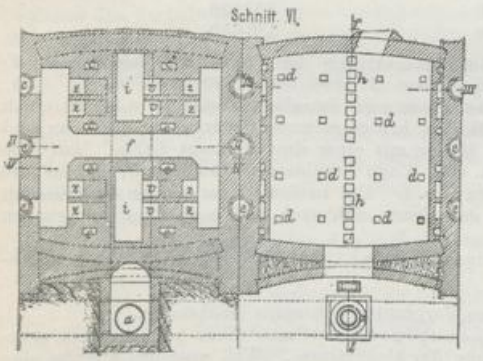
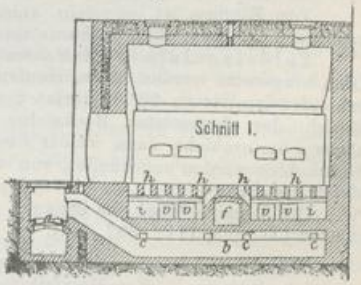


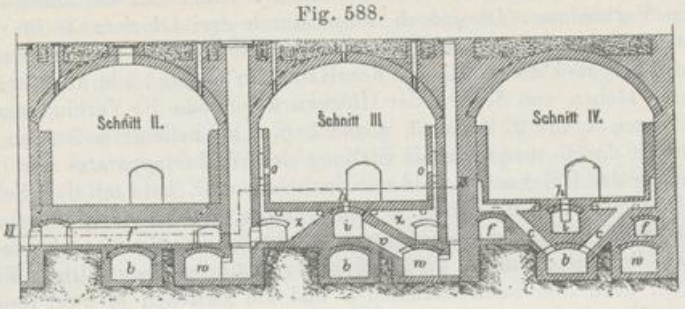
Fig. 587.



streicht; ein anderer Theil des Gases gelangt dagegen hinter die Feuerbrücken, welche sich an beiden Widerlagswänden einer jeden Kammer befinden. Hier wird das Gas mit der ebenfalls aus den Kanälen *z* austretenden heissen Luft zusammengeführt, um oberhalb der Feuerbrücke oder ausserdem auch durch Oeffnungen *o* in letzterer als Flamme in den Ofen und in der Richtung von oben nach unten durch den Einsatz geführt zu werden. Der gesammte Abzug der Flamme aus der befeuerten Ofenkammer findet durch Oeffnungen *h* statt, welche in der Mittellinie von deren Sohle gleich weit von den beiden Feuerbrücken entfernt angelegt sind, so dass sowohl das aus den Feuerbrücken, als auch das aus der Sohle des Ofens kommende Feuer, nachdem letzteres mehr

oder weniger hoch zwischen dem Einsatze emporgestiegen, vereinigt durch *h* und die Kanäle *i*, *v*, *w* und die Tellerventile *e* in den Kanal *f* der nächsten Kammer und dessen Abzweigungen *z* geht. Derselbe Weg wird auch von den aus der zweiten zur dritten

Fig. 588.



Kammer u. s. f. abgehenden Rauchgasen, ebenso von der heissen Luft benutzt, welche aus den abgebrannten Kammern in die brennende Kammer zur Speisung der Flamme strömt. Der Ofen bewährt sich. (Vgl. J. 1886, 557; 1889, 806.)

Brennstoffverbrauch von Ziegelöfen. Hecht (J. 1899) stellte eine Anzahl bez. Beobachtungen zusammen. Darnach sind für 100 Steine im Ringofen 82 000 bis 130 000 w verbraucht (Temperatur etwa 950°), im Mendheim'schen Gasofen mit etwa 1440° 283 000 w. Für Steine, welche gebrannt 3 k wiegen und beim Einsetzen 10 Proc. Wasser enthalten, sind theoretisch erforderlich:

	1000 Normalsteine	1 cbm Ofenraum mit 300 Steinen
Bei 900°	832 410 w	249 852 w
„ 1000	924 900	277 614
„ 1100	1 017 390	305 375
„ 1200	1 109 880	335 837
„ 1300	1 202 370	360 898
„ 1400	1 294 860	388 659

Von Einfluss ist jedenfalls auch die Zusammensetzung der Thone auf den Brennstoffverbrauch (J. 1884, 652). — Saure Gase aus Ziegeleien (J. 1896, 369; 1899, 116).

Feldziegeleien. Man formt aus den Steinen in derselben Weise, wie sie in einen Ofen eingesetzt werden, einen Haufen oder Meiler, bringt mehrere Feuerkanäle darin an und bekleidet den bis zu 50 000 Steine fassenden Meiler mit einer dünnen Lage Lehm. Auf jede Schicht der eingesetzten Backsteine kommt eine Lage zerkleinerte Steinkohle, darauf die nächste Steinschicht, dann wieder Steinkohlen u. s. f. Die in den Feuerkanälen befindlichen Steinkohlen werden angezündet, von wo aus das Feuer sich nach und nach über den ganzen Meiler erstreckt[1]).

Die Angaben über das Brennen der Steine mit Elektricität sind mit Vorsicht aufzunehmen (J. 1893, 714; 1897, 723).

Klinker sind sehr scharf, bis zur halben Verglasung gebrannte Backsteine.

Dachziegel. Zur Herstellung der Dachziegel bedarf man eines besseren und sorgfältiger zubereiteten Thones als zur Herstellung der Mauerziegel. Will man den Ziegeln eine ins Graue gehende Farbe ertheilen, so feuert man, wenn der Brennofen in der grössten Glut steht und man glaubt, dass er in einigen Stunden ausgenommen werden muss, Erlenzweige mit ihrem Laub, so grün und feucht, wie sie vom Baume kommen, ein, zugleich werden die Schürlöcher geschlossen. Der entstehende Rauch bildet in der porösen Ziegelmasse einen Absatz von Kohle, was die Ursache der Graufärbung ist; vielleicht wird auch das in der Masse enthaltene Eisenoxyd zu schwarzem Oxyd-Oxydul reducirt. Man kann auch statt dessen Leuchtgas einführen.

1) In Deutschland wurden 1896 fabricirt:

Ziegelsteine . . .	10 336 768 600	Stück
Dachsteine	442 265 800	„
Drainröhren . . .	138 234 100	„
Thonröhren . . .	13 967 100	„

Schwarzbraune Dachsteinglasur, welche sich als besonders leichtflüssig und schön dunkelbraun erwiesen hat, ergab nach Cramer (J. 1891) die folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	58,80
Thonerde	8,15
Eisenoxyd	7,98
Kalk	9,36
Alkalien	6,30
Glühverlust	8,39
	98,98

Berechnet man aus diesen Zahlen die stöchiometrische Formel der Glasur, so erhält man:

$$\left.\begin{matrix}0{,}7\ CaO\\0{,}3\ Na_2O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0{,}3\ Al_2O_3\\0{,}2\ Fe_2O_3\end{matrix}\right\}4\,SiO_2.$$

Glasuren für Ziegelsteine empfahl Bussy (J. 1891).

Die Fabrikation der Fliessen stimmt im Wesentlichen mit der der Dachziegel überein; man gibt ihnen durch Dämpfen mit grünem Erlenholz häufig einen angenehmen grauen Ton; die Fliessen sind viereckig oder sechseckig und zum Auspflastern der Fussböden in Küchen, Vorplätzen, Kellern u. s. w. bestimmt.

Wichtig für die Werthbestimmung von Ziegelsteinen ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Frost[1]). Ein Thon gab z. B. bei verschiedenen Brenntemperaturen:

Brenntemperatur	Porosität	Zerreissungsfestigkeit
etwa 700°	11,23 Proc.	16,5 k/qc
800	10,56	22,4
850	10,22	25,2
900	9,53	30,5
960	8,16	44,2
1050	2,11	59,5

Bei directen Versuchen waren die Achtformproben bei 800 bis 850° frostbeständig, während Verblendsteine aus demselben Material und von gleichem Brenngrade nachweislich sicher durch den Frost zerstört wurden, wenn sie im Mauerwerke Wasser aufzunehmen Gelegenheit hatten und das Wasser zum Gefrieren kam. Festigkeit und Porosität war in beiden Fällen gleich, und kann demnach durch dies Verhältniss allein die Frostbeständigkeit nicht bedingt sein, sondern es hat auch die dichte Oberflächenbeschaffenheit der Maschinensteine Einfluss. Ziegel, bei welchen das Verhältniss zwischen der Scherbenporosität und der Festigkeit ein sehr ungünstiges sein kann, können trotzdem der Frosteinwirkung recht lange Widerstand bieten, wenn gleichzeitig die Oberfläche möglichst porös ist, während solche Ziegel sehr bald der Frosteinwirkung zum Opfer fallen, wenn ihre Oberfläche dicht bez. glasirt ist.

Feuerfeste Steine. Die feuerfesten Steine oder Scharmottesteine[2]) werden anstatt der gewöhnlichen Backsteine zur Construction aller solchen Feueranlagen angewendet, wo diese schmelzen würden. Man stellt dieselben aus einem feuerbeständigen, an Kieselsäure und Thonerde reichen, aber an Kalk, Eisenoxydul und Alkalien armen Thone her (S. 727). Um dessen Strengflüssigkeit zu steigern und das Schwinden und Rissigwerden beim Brennen zu verhindern, mischt man den Thon mit schon gebranntem Thon (Scharmotte), Sand, Kohle, Koks u. s. w. Bei der Fabrikation feuerfester Steine ist zu berücksichtigen, dass es hauptsächlich zweierlei Umstände sind, welche auf Erweichung und Schmelzung eines dem Feuer ausgesetzten feuerfesten Steines hinwirken: ein hoher Hitzegrad an sich, dann ein gleichzeitiger Angriff von Stoffen, die wie Flugasche, alkalische Dämpfe, schmelzende Alkalien und

1) J. 1884, 687; 1885, 591; 1887, 817.

2) Chamotte ist weder in England noch in Frankreich bekannt, es sollte daher auch nicht „Chamotte" geschrieben werden. F. J. Weber: Die Cunst das echte Porzellain zu machen (Hannover 1798) gebraucht auf S. 153 das Wort „Skormotti (klein gestampfte Kapselscherben)". In älteren italienischen Wörterbüchern, so in Gio Veneroni's „Il Dizionario imperiale 1766" kommt noch scarmo: mager und scarmare: mager werden, abmagern vor; hiernach wäre Scarmotti ein Material, was mager macht, in unserem Sinne also den Thon magert. Wir müssen also „Scharmotte" schreiben.

Metalloxyde als Flussmittel wirken. Ausserdem müssen die feuerfesten Steine starken Abwechselungen der Temperatur widerstehen und hinreichend fest sein, um einen starken Druck auszuhalten.

Besonders beachtenswerth ist der Einfluss der Schlacken u. dgl. auf die Feuerfestigkeit des Thones[1]). Basische Schlacken greifen Quarzsteine an, welche sich aber sauren Schlacken gegenüber widerstandsfähig zeigen. In Generatoren verbrannte Koks gaben z. B. 11,9 Proc. Asche folgender Zusammensetzung:

	Asche		Schlacke
	In Wasser lösl.	Gesammt	
Kieselsäure SiO_2	—	47,91	62,95
Thonerde Al_2O_3	—	30,17	25,23
Eisenoxyd Fe_2O_3	—	12,16	—
Eisenoxydul FeO	—	—	3,12
Manganoxyd Mn_3O_4	—	0,38	—
Manganoxydul MnO	—	—	0,28
Kalk CaO	0,24	1,41	0,46
Magnesia MgO	0,41	1,22	0,92
Natron Na_2O	0,20	2,60	0,82
Kali K_2O	0,26	3,34	3,51
Schwefelsäure SO_3	0,84	0,82	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—	0,55
Eisen	—	—	0,09
Schwefeleisen FeS	—	—	0,04
	1,95	100,01	99,97

Der wässerige Abzug stellt ein basisches Gemenge von Sulfaten dar, das zurückbleibende Silicat entspricht der Formel: $2RSiO_3 . 5Al_2Si_2O_7 . 2SiO_2$, während die Analyse der abfliessenden schwärzlichen strengflüssigen Schlacke zur Formel $2RSiO_3 . 3Al_2Si_3O_9 . 2SiO_2$ führt. Die Schlacke enthielt kleine Kugeln von metallischem Eisen eingesprengt. Im Generator ist somit ein Theil des Eisens aus der Asche zu Metall reducirt, die Sulfate von Calcium und Magnesium sind verflüchtigt oder verstäubt, die Alkalien verschlackt. Die 88,9 Proc. Kieselsäure enthaltenden Scharmottesteine wurden von dieser sauren Schlacke nur wenig angegriffen.

Der schlimmste Feind der basischen Ziegel sind die Oxyde des Eisens, weshalb auch bei der Verwendung der Erdbasen zu feuerfesten Steinen darauf zu sehen ist, dass dieselben möglichst frei von Eisenoxyden sind, da durch dieselben die Feuerbeständigkeit vermindert wird, ohne gleichzeitig die Haltbarkeit der Steine in trockener Luft zu vermehren. Kieselsäure, Phosphorsäure und die Oxyde des Mangans wirken nicht so zerstörend auf die basischen Steine wie die des Eisens.

Man fertigt aus der Masse nicht nur Steine, sondern auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Kapseln für Porzellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porzellanfarben, Gefässe und Apparate für chemische Fabriken (S. 746), Gasretorten u. dgl. — Die Dinasteine oder Quarzziegel *(Dina-Bricks)*, die man aus England (das Material ist von dem Dinafelsen im Vale of Neath in Glamorganshire) bezieht, aber in Deutschland mindestens eben so gut herstellt, bestehen aus fast reinem Quarzsand und etwa 1 Proc. Kalk. Sie vertragen die höchsten bei metallurgischen Arbeiten vorkommenden Temperaturen, ohne zu schmelzen oder auch nur stark zu schwinden, und bilden deshalb ein unschätzbares Material für Stahlöfen, Schweissöfen, alle Arten von Flammöfen, Glasöfen, Porzellanöfen u. s. w. Aehnlich ist der Ganister, ein dichtes kieseliges Gestein, welches im gemahlenen Zustande und mit Thon versetzt, zum Auskleiden der Bessemerbirnen, der Puddelöfen u. s. w. Verwendung findet.

Wasum zeigte, dass sich aus Dolomit wie aus Kalkstein und in Weissglühhitze gebrannte Magnesia ohne Anwendung eines Bindemittels gute Steine herstellen lassen, während dieses mit Magnesit nicht der Fall ist. Schönere Steine erhält man durch Zusatz von Thon bis zu

1) J. 1881, 502; 1884, 684; 1885, 590.

5 Proc., ohne dadurch die Feuerbeständigkeit der Ziegel wesentlich zu beeinträchtigen. Von ganz bedeutendem Einflusse auf die Haltbarkeit der Steine ist die Temperatur, in der dieselben gebrannt werden. Je höher die Temperatur bei dem Brennen der Steine war, desto grösser ist die Haltbarkeit derselben. Bei der Construction der Oefen zum Brennen der Steine ist es von Wichtigkeit, die Zugkanäle derartig anzulegen, dass in dem Ofen überall eine gleiche Temperatur herrscht. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine, wenn sie nicht zu sehr durch solche Stoffe verunreinigt sind, welche die Schmelzbarkeit befördern, schrumpfen beim Brennen in höchster Weissglut um etwa 24 Proc.; Steine, welche aus stark gebrannter Magnesia hergestellt sind, schrumpfen nur um etwa 4 Proc. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine verringern, vermehren das Schrumpfen derselben. Kalk- und Dolomitziegel werden von den bei den Eisenhüttenprocessen sich bildenden Schlacken gleich stark angegriffen, während Magnesiaziegel wesentlich widerstandsfähiger gegen dieselben sind, als die beiden anderen. Das beste Material für basische Steine ist die in höchster Weissglut gebrannte Magnesia. Die daraus hergestellten Steine zeichnen sich durch die grosse Haltbarkeit in trockener sowie in feuchter Luft, durch die grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Schlacken in hoher Temperatur, und das geringe Schrumpfmaass beim Brennen vortheilhaft gegen die aus Kalk oder Dolomit hergestellten Steine aus.

Steine, welche gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien beständig sind. In Norwegen, Südtyrol und Nordamerika findet sich ein Gestein, welches den Namen Topfstein (Lavezstein, Giltstein, Lavezzi, Pierre Mollaire) führt; dasselbe ist an sich weich, so dass sich leicht daraus Gefässe schneiden lassen, die durch ein einfaches Brennen Festigkeit erlangen. Das Gestein ist ein Gemisch von Talk, Chlorit und Dolomit; daraus geschnittene Steine haben sich als Ausfütterung für Oefen, in welchen Alkalien und Schwefelalkalien geschmolzen werden, sehr gut bewährt. Topfstein aus Norwegen hatte nach Hempel und Jezierski (J. 1896) folgende Zusammensetzung:

SiO_2	44,3 Proc.
CaO	3,4
Fe_2O_3	4,2
FeO	7,6
Al_2O_3	4,3
MgO	20,7
Na_2O	4,7
Cl	0,2
H_2O	10,6

Ein Stückchen gebrannter Topfstein verlor in schmelzender Soda in einer Stunde 0,4 Proc., in Schwefelnatrium nur 0,02 Proc. — Um ein gleichwirkendes Gemenge herzustellen, wurde Lehm folgender Zusammensetzung:

SiO_2	72,82 Proc.
Fe_2O_3	4,04
Al_2O_3	10,48
CaO	0,62
MgO	0,31
Na_2O	5,66
CO_2	0,09
H_2O	5,63

gemischt mit Magnesia aus Stassfurt oder mit Dolomit.

Versuche ergaben, dass ein Gemisch aus 100 Th. Magnesia und 142 Th. Lehm widerstandsfähiger gegen Alkalien, aber weniger feuerfest ist als Topfstein; ferner, dass ein aus einem Gemisch von 236 Th. Dolomit mit 325 Th. trockenen Lehms oder 384,6 Th. grubenfeuchten Lehms hergestellter Stein in hohem Maasse gegen schmelzende Alkalien widerstandsfähig ist, so dass er den natürlichen Topfstein in dieser Eigenschaft völlig zu ersetzen vermag, denselben in Bezug auf Feuerbeständigkeit jedoch wesentlich übertrifft.

Schmelztiegel. Von Schmelztiegeln verlangt man, dass sie einer hohen Temperatur ohne Schmelzung oder Sinterung widerstehen, schroffe Temperaturwechsel aushalten und der Einwirkung der Asche und in gewissen Fällen auch Stoffen widerstehen, welche als Flussmittel wirken, z. B. Bleiglätte u. dgl. Sie sind meist aus Thon und Graphit, zuweilen aus Kohle, Speckstein, Thonerde u. s. w. — Die hessischen oder Grossalmeroder Tiegel werden aus 1 Th. Thon (von 71 Th. Kieselsäure, 25 Th. Thonerde und 4 Th. Eisenoxyd) und $^1/_3$ bis $^1/_2$ Th. Quarzsand angefertigt. Sie sind feuerfest, vertragen schnellen Temperaturwechsel; zu manchen Zwecken sind sie zu porös; wegen ihres grossen Kieselgehaltes werden dieselben von

Alkalien, Bleioxyd u. dgl. durchlöchert. — Scharmottetiegel bestehen aus Thon, der mit Quarzsand, Scharmotte u. dgl. versetzt ist. — Graphittiegel, Isper oder Passauer Tiegel, werden in Nürnberg, in Hafnerzell und Oberzell bei Passau, zu Achenrain in Tyrol aus 1 Th. feuerbeständigem Thone und 3 bis 4 Th. Graphit angefertigt. In den Nürnberger und Dresdner Fabriken wendet man Ceylongraphit und feuerfesten Thon, in amerikanischen Fabriken Graphit aus den Gruben von Ticonderoga (N. Y.) an. Die Graphittiegel vertragen den grössten Temperaturwechsel und schwinden höchst selten. In Stourbridge werden Tiegel aus 2 Th. Thon und 1 Th. Koks angefertigt. Tiegel, welche in ihrer Masse Kohle enthalten, wirken reducirend auf die darin zu behandelnden Oxyde, sie werden daher vorzugsweise zu Metallschmelzungen angewendet. In neuerer Zeit wendet man zum Schmelzen der Metalle auch nicht selten Kalk- und Kreidetiegel, oder auch Magnesiatiegel an.

Thonröhren dienen theils als Wasserleitungsröhren, theils zur Anlage unterirdischer Wasserabzüge auf nassen Grundstücken; letztere heissen Drainröhren. Wird Thonbrei aus einem damit gefüllten Behälter, mittels eines Stempels, durch eine kreisrunde Oeffnung herausgepresst, in deren Mittelpunkt centrisch ein etwas kleinerer Pfropf feststehend angebracht ist, so erhält der hervortretende Thonkörper die Gestalt einer Röhre.

Mörtelstoffe.

Die zur Herstellung von Mörtel verwendeten Stoffe werden theils schon durch Wirkung des Wassers genügend zerkleinert (Kalk), oder sie müssen mechanisch gepulvert werden (Cement, Gyps). Mit Wasser gemengt erhärten sie entweder nur an der Luft oder auch im Wasser. Man kann daher die zum Verbinden und Ueberziehen (Verputzen) von Steinen u. dgl. verwendeten Bindemittel eintheilen in

A. Bindemittel, welche nur an der Luft erhärten:

1. Gyps, erstarrt durch Bindung von Wasser: $CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 . 2H_2O$.

2. Kalk, zerfällt beim Benetzen mit Wasser zu Kalkhydrat, welches durch Aufnahme von Kohlensäure erhärtet (Luftmörtel).

B. Bindemittel, welche an der Luft und im Wasser erhärten (hydraulische Bindemittel):

3. Hydraulische Kalke löschen sich mit Wasser benetzt ganz oder theilweise zu Pulver.

4. Romancemente, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden müssen.

5. Portlandcemente werden aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen von Thon und Kalk durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen; sie enthalten auf 1 Th. sog. Hydraulefactoren (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) 1,8 bis 2,2 Th. Kalk und haben in der Regel ein spec. Gewicht von mehr als 3.

6. Hydraulische Zuschläge sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche nur in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Hochofenschlacken u. s. w., sowie der aus geeignetem vulkanischen Tuff (Trassstein) erzeugte Trass.

7. Puzzolancemente werden durch innigste Mischung von pulverförmigem Kalkhydrat mit staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen gewonnen.

8. Gemischte Cemente erhält man durch Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen. Derartige Bindemittel sind nach dem Grundstoff unter Angabe des Zuschlages ausdrücklich als gemischte Cemente zu benennen. (Vgl. J. 1886, 567; 1887, 836 u. 849.)

Gyps. Der Gyps, wasserhaltiges Calciumsulfat, $CaSO_4 . 2H_2O$, gehört zu den verbreitetsten Mineralien und bildet theils für sich, theils mit dem Anhydrit, $CaSO_4$, Lager und Stöcke, zuweilen, z. B. am Südharze, sogar ganze Gebirgsmassen.

Der krystallisirte Gyps löst sich in 445 Th. Wasser von 14° auf; die Löslichkeit des Gypses wird durch Gegenwart von Salmiak vermehrt. Nach Le Chatelier (J. 1892) verliert Gyps bei 128° von seinen beiden Molecülen Hydratwasser 1,5 Mol., wobei eine Verbindung $CaSO_4 . 0{,}5H_2O$ entsteht, die ihr Wasser erst bei 163° abgibt. Erhitzt man concentrirte Gypslösung bei 130 bis 150°, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $CaSO_4 . 0{,}5H_2O$ aus. Diese Verbindung bildet auch den wesentlichsten

Theil des Kesselsteines in den mit Meerwasser gespeisten Dampfkesseln [1]). Ebenso ist der gebrannte Gyps des Handels nicht wasserfrei, sondern ein Hydrat mit $0{,}5H_2O$. Die Zersetzung beginnt bereits bei 110°, wird jedoch erst bei einer Temperatur von 120 bis 130° lebhaft. Der entwässerte Gyps, gebrannter Gyps, hat die Eigenschaft, das Wasser, welches er durch Erhitzen verlor, wieder aufzunehmen und dabei zu erstarren. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Gypses zum Giessen und zu Mörtel. Der über 200° gebrannte Gyps heisst todtgebrannt, weil er erst nach einiger Zeit mit Wasser eine langsam erhärtende Masse gibt. (Vgl. J. 1893, 747; 1894, 784.)

Beim Brennen von Gyps sollte man nicht, wie beim Brennen des Kalkes, die zu brennenden Gypssteine mit Brennstoff durchschichten, weil sonst der Gyps oberflächlich zu Schwefelcalcium ($CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$) reducirt werden kann.

Der einfache, oft verwendete Gypsofen (Fig. 589) besteht aus vier starken Mauern *A*, welche oben mit einem flachen Gewölbe überspannt sind, welches einige Abzugskanäle *a* enthält. In zwei einander gegenüberstehenden Mauern befinden sich die zum Feuern dienenden Schürlöcher. In dem Ofenraum baut man nun die grössern

Fig. 589.

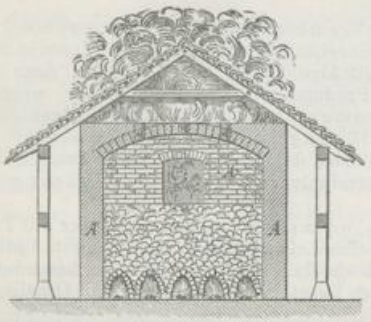
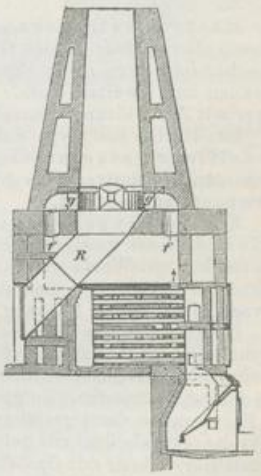


Fig. 590.



Gypssteine zu kleinen Gewölben oder Feuergassen auf, schüttet darauf den übrigen Gyps und unterhält in den Schürlöchern ein Holzfeuer. Oeffnung *b*, zum Beschicken und Entleeren des Ofens, wird während des Brennens verschlossen.

Beim Schachtofen von Riva wird die Brennluft mittels Gebläses durch unter dem Ofenschacht in Abtheilungen neben und über einander angeordneten Heizkammern und durch Kanäle *f* (Fig. 590) und seitliche Schlitze *g* hindurch in den Ofenschacht eingeblasen, an dessen unteres Ende sich ein zum Ausziehen des gebrannten Gypses dienendes schräges Rohr *k* anschliesst (J. 1889).

Auch werden Oefen mit beweglichen Wagen verwendet (J. 1883, 651). Der gebrannte Gyps wird gemahlen und gesiebt.

Feinere Gypssorten (für Stuck, Figuren) werden erst gemahlen, dann in grossen offenen eisernen Schalen mit Rührwerk erhitzt. Das Wasser entweicht unter starkem Aufwallen des Gypspulvers.

---

1) Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig, Vieweg) S. 216.

Anwendung. Ungebrannter Gyps wird zuweilen als Baustein angewendet, löst sich aber mit der Zeit durch Regen auf. Der dichte, feinkörnige Alabaster wird zu Bildhauerarbeiten u. dgl. verwendet. Gemahlener Rohgyps dient als Düngemittel, vorzüglich zum Bestreuen der Wiesen und des Klees.

Bei Anwendung des entwässerten Gypses zum Giessen und zu Abdrücken zur Vervielfältigung von Gegenständen verwendet man einen dünnen Brei aus 1 Th. gebranntem Gyps und 2 bis 2,5 Th. Wasser; durch die entstehenden Gypskrystalle ($CaSO_4 . 2H_2O$) wird das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen. Das Erhärten des Gypses erfolgt bei gut gebranntem Gypse in 1 bis 2 Minuten und unter geringer Erwärmung. Oft auch benutzt man Formen von Gyps als Modell zum Giessen von Zink und Bronze oder zur Vervielfältigung galvanoplastischer Gegenstände, namentlich zu Modellen in der Porzellan- und Fayencefabrikation u. s. w.

Um das Erhärten des Gypsbreies zu verzögern, giesst man Leim zu, welcher ausserdem dem Gyps grössere Härte, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und ein marmorähnliches Ansehen ertheilt. Den so gemischten Gyps verwendet man hauptsächlich zu architektonischen Verzierungen, sog. Stuck, Gypsmarmor. Um gefärbten Gypsmarmor darzustellen, rührt man den Gyps mit Farben, z. B. Colcothar, Russ, Indig u. s. w. an, oder macht aus dem gefärbten Gypse Kuchen, welche man übereinander legt und durchschneidet, um gebänderten Gyps zu erzeugen. Kuhlmann empfiehlt die Anwendung einer Lösung von Kaliummanganat, mit welcher man den Gyps anrührt, um schön gefärbte künstliche Steine zu erhalten. Ein Gemisch von feinem Gyps und gepulvertem Frauenspath (Gypsspath) mit Leimwasser gibt die zu ornamentalen Zwecken angewendete Scaliogla (von scaglia, Schuppe, Rinde). Der ungebrannte Gyps dient unter dem Namen Annalin, Lenzin zum Verfälschen von Ultramarin u. dgl. und wird in der Papierfabrikation als Füllstoff verwendet; ebenso in der Appretur der Gewebe.

Härten des Gypses. Zur Herstellung des Alaungypses (französischer) Stuck, Marmorcement, *plâtre gluné)* werden Gypsgegenstände in eine Lösung von 600 g Alaun in 3 *l* Wasser getaucht, oder man rührt gepulverten Gyps mit Alaunlösung an und brennt dann nach dem Trocknen zum zweiten Male. Die Härte des Products tritt erst dann hervor, wenn man das Pulver mit Alaunlösung anmacht. — Pariancement ist durch Boraxlösung gehärteter Gyps.

Das Härten von Gyps mit Wasserglaslösung ist schwierig auszuführen. Besser ist Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Erhärten des Gypses wird verzögert, wenn man dem gebrannten Gypspulver 2 bis 4 Proc. Eibischwurzelpulver zufügt und die Mischung mit 40 Proc. Wasser zum Teige knetet.

Fertige Gypsgegenstände nehmen, wenn sie mit Stearinsäure oder mit Paraffin getränkt sind, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und durch Reibung gute Politur an, so dass sie dem mit Wachs getränkten Meerschaum ähneln. Um der Masse ein besonders warmes Ansehen zu geben, gibt man dem Paraffin durch Zusatz von Gummigutt und Drachenblut eine schwach röthlichgelbe Färbung.

Um Gypsabgüsse abwaschbar zu machen, tränkt man sie mit Barytwasser, wo sich Baryumsulfat und Aetzkalk bilden, welcher letztere an der Luft bald in Carbonat übergeht; die so behandelten Abgüsse werden nach dem Trocknen zum Schutze noch mit einer weingeistigen Seifenlösung überzogen. Zu gleichem Zwecke wendet Leuchs Barytkalkwasser und Filsinger erst Barytwasser, dann gesättigte Borsäurelösung an (J. 1878 u. 1885). Dennstedt (J. 1891) tränkt die Gypsabgüsse mit gelöster Kieselsäure, dann mit Barytwasser, Wachsmuth (J. 1892) erst mit Baryt, dann mit Oxalsäure, Schleisner (J. 1893) Ammoniumtriborat.

Scott's Gypscement oder Selenitmörtel (1856) wird dargestellt durch die Einwirkung der Dämpfe von brennendem Schwefel auf gebrannten glühenden Kalk. Schott (J. 1872) wies nach, dass Scott's Cement einfacher durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit gebranntem schwefelsauren Calcium dargestellt werden kann [1]).

Kalk. Das zur Herstellung von gebranntem Kalk (Calciumoxyd, CaO) dienende Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$) bildet die Hauptmasse der Schalen der Mollusken und findet sich in gewaltigen Massen als körniger Kalk (Urkalk), Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kreide und Kalkstein.

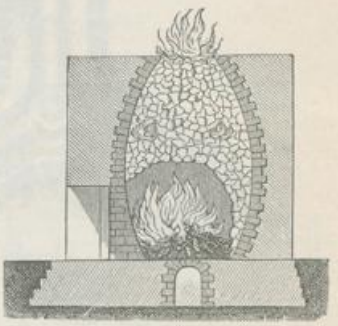
---

1) Magnesiacement. Sorel fand (J. 1867, 413), dass gebrannte Magnesia mit Lösungen von Chlormagnesium eine erhärtende, weisse Masse liefert, die über 20 Th. Sand bindet, auch in flüssigem Zustande mit dem Pinsel aufgetragen zur Härtung von Mauern gebraucht werden kann. Die Magnesia ist in der dichten Form anzuwenden, wie man sie durch Glühen bei hohen Hitzgraden gewinnt. Der Sorel'sche Cement hat sich nicht bewährt (J. 1889, 834); besser soll der mit gefällter Kieselsäure versetzte sein (J. 1891, 807; 1893, 748).

Technische Anwendung findet Marmor zu Bildwerken und zum Entwickeln von Kohlensäure, der Kalkspath (Doppelspath) zu optischen Instrumenten, die Kreide als Farbe- und Schreibmaterial, der Kalkstein in der Soda- und Glasfabrikation, im Hüttenwesen, zur Darstellung von hydraulischem Mörtel und als Bau- und Pflastermaterial. Der lithographische Stein ist ein gelblichweisser, schiefriger Kalkstein, welcher zu Solenhofen und Pappenheim im Jura in Bayern vorkommt, und zur Lithographie angewendet wird. Die Kreide bildet ausgedehnte Lager im nördlichen Deutschland, in England, Dänemark und Frankreich.

Kalkbrennen. Die gewöhnlichen Kalköfen (Fig. 591) baut man oft in den Abhang des Kalksteinbruches hinein. Man bildet aus den grössten Kalksteinen ein spitzbogenartiges Gewölbe von 1,3 bis 1,6 m Höhe, welches als Feuerraum dient; auf dieses schüttet man durch die Gicht die übrigen Kalksteine. Durch die Heizöffnung wird nun der Ofen allmählich angewärmt, um dem Zerbersten der grossen, das Gewölbe bildenden Steine vorzubeugen. Allmählich wird das Feuer verstärkt; sobald der Kalkstein unter der Decke als eine weissglühende Masse erscheint, wird der Kalk aus dem Ofen entfernt und ein neuer Brand begonnen. Ein Brand dauert in der Regel 36 bis 48 Stunden.

Fig. 591.



Bei den Kalköfen mit ununterbrochenem Brande gibt man den Kalkstein schichtenweise mit dem Brennstoff (Torf, Braunkohle, Steinkohle) durch die Gicht auf und entfernt den gebrannten Kalk von Zeit zu Zeit unten, oder die Feuerung ist in einer gewissen Höhe über und zwar ausserhalb der Sohle eines Schachtes angebracht, so dass der Kalkstein in dem Ofen mit dem Brennstoff nicht in Berührung tritt, sondern nur durch dessen Flamme erhitzt wird. Sobald durch die an der Ofensohle befindliche Abzugsöffnung der Kalk herausgezogen wird, sinkt der Kalk nach, und es wird durch die Gicht wieder frischer Kalkstein eingetragen. Die Wärme wird also weit besser ausgenutzt als bei den vorigen Oefen. — Auch der Ringofen (S. 752) wird vielfach zum Kalkbrennen gebraucht. Er erfordert für 100 Th. gebrannten Kalk etwa 16 Th. Kohle [1]). Nach Eckardt (J. 1895) bewährten sich folgende Formen der sog. Ringöfen. Es zeigt Fig. 592 (S. 764) einen Ofen mit 3 Schenkeln, der für 2, 3 oder auch 4 Lauffeuer oder Productionen von 60 bis 150 oder 200 t Kalk, für den Arbeitstag, aber auch für weniger als 60 t, eingerichtet werden kann, dann Fig. 593 (S. 764) einen Ofen mit 4 Schenkeln, der für 3 und 4 Lauffeuer oder Productionen von 90 bis 200 t Kalk für jeden Arbeitstag passt [2]). Der Dietzsch'sche Etagenofen (S. 768) hat sich ebenfalls bewährt (J. 1886, 593; 1889, 829).

Der Kalkofen von Solvay ist mit einer mechanischen Entleerungsvorrichtung versehen. Ein von unten in den Brennschacht hineinragender Kegel *M* (Fig. 594 u. 595 S. 764) drängt den ununterbrochen nachsinkenden Kalk seitwärts, wo der gare Kalk von den Leisten *N* der auf Rollen *G* ruhenden Scheibe *D* auf eine äussere, gleichzeitig mit *D* kreisenden Scheibe *P* geschoben wird, von welcher ein Abstreicher *L* den Kalk in den Absturz *V* bez. Wagen *W* befördert. Statt des Kegels *M* und der kreisenden Scheibe *D* kann auch eine schneckenartige Vorrichtung *S* verwendet werden. Zur Aufnahme dieser Ausziehvorrichtung für den garen Kalk dient ein allseitig geschlossener

1) Im Hoffmann'schen Ringofen sind zum Brennen von 100 Th. Kalk 10 bis 16 Th. Steinkohle erforderlich. Die grössten Ringöfen liefern täglich 60 bis 70 t gebrannten Kalk (J. 1893, 743; 1894, 783).

2) Vgl. J. 1892, 675; 1893, 743; 1894, 783; 1899, 714.

Raum unterhalb des Brennschachtes. Die zur Verbrennung nöthige Luft wird durch Rohr *T* eingepresst (J. 1889).

Gegenwärtig wendet man in Rüdersdorf, in Hartmannshof in Bayern u. s. w. die Gasfeuerung zum Kalkbrennen an (vgl. J. 1876, 176; 1878, 716).

Fig. 592.

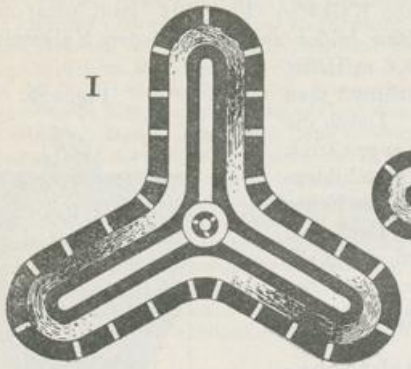


Fig. 593.

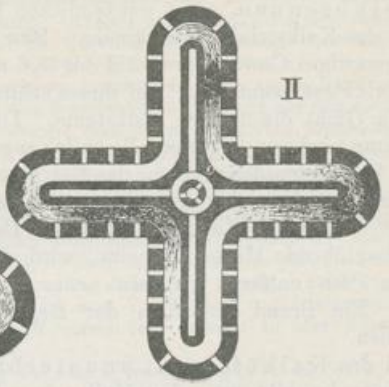
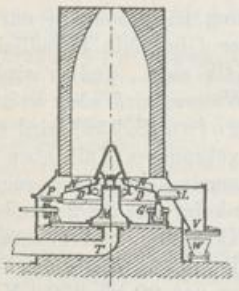


Fig. 594.



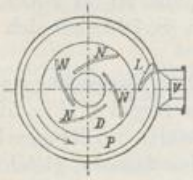
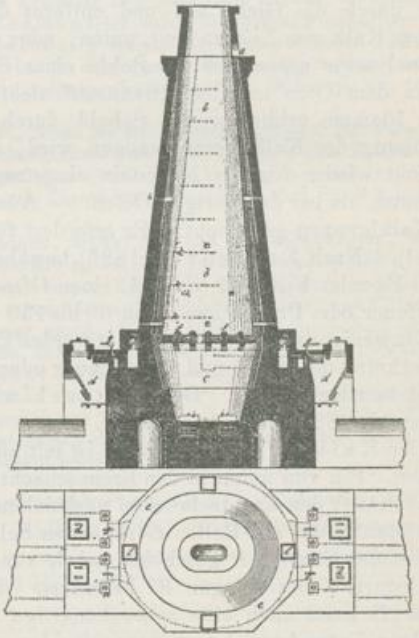


Fig. 595.

Fig. 596.



Der Schachtofen mit Gasfeuerung zu ununterbrochenem Brennen von Kalk und Cement nach Steinmann (J. 1891) ist mit Generatoren *d* (Fig. 596), Gasringkanal *e* und Gasklappen *g* versehen. Der Kalk wird bei *a* eingefüllt und bei *i* gebrannt abgezogen. Bei *h* sind Schauöffnungen angebracht (J. 1897, 763).

Bei Neumann's Kalkofen (J. 1896) gleicht der mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Füllraum einem Cylinder mit aufgesetztem Kegelstumpf, wodurch ein Spiessen oder Hängenbleiben des Kalkes bei normalem Betriebe vermieden wird. Ein Eisenmantel hindert das Eindringen falscher Luft durch Risse und Sprünge. Die Gase treten durch mehrere Kanäle gleichmässig vertheilt in den Schacht, während die erforderliche Luftmenge durch Oeffnungen und Rosetten der Kalkabzugthüren zuströmt, wodurch der Kalk gekühlt, die Luft vorgewärmt wird. (Vgl. Fig. 597 und 598.) Die zur Gasbildung erforderliche Luft gelangt, geregelt durch stellbare Schieber der Aschenfallthür, unter den Rost. Eine Eisenpfanne dient zur Aufnahme der Asche. Zur Beobachtung

Fig. 597.

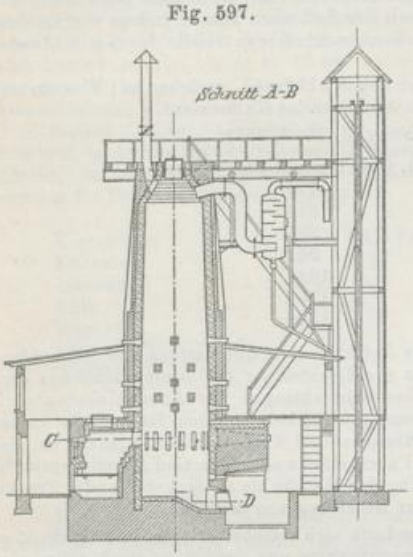
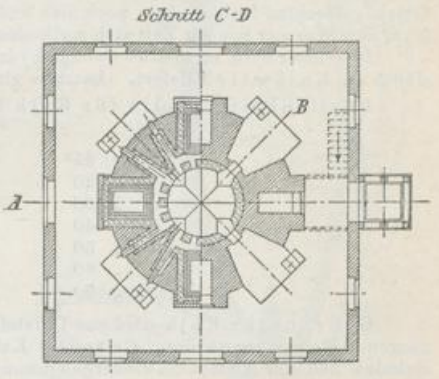


Fig. 598.



sind entsprechend gruppirte Schaulöcher angeordnet. Die Gase werden zur Verwendung in Zuckerfabriken gewaschen. Der Ofen wird mit einem Deckel geschlossen, oder es wird ein Trichter angeordnet, dessen Boden ein mittels Krahn und Kette bewegter Eisenblechkegel bildet, so dass die Füllung binnen einigen Secunden erfolgen kann und das Ansaugen von Luft vermieden wird. Beim Anheizen wird der Zug durch einen Schlot mit Drosselklappe erzielt.

Die Brenntemperatur des kohlensauren Kalkes beträgt nach Herzfeld (J. 1897) 900 bis 950°; im Kohlensäurestrom wurde Marmor bei 900° nicht zersetzt, bei 1030° aber völlig gebrannt[1]). Die Zersetzung von Kalkhydrat beginnt bei 470 bis 500°. — Beim Löschen von Kalk werden bei Bildung von 1 k Kalkhydrat 150 w frei, so dass die höchste Temperatursteigerung beim Kalklöschen 468° beträgt. — Gebrannter Kalk schmilzt schon bei 1600 bis 1650° zu glasigen Massen zusammen. Diese löschen sich in heissem Wasser nur langsam, in kaltem dagegen erst nach 8tägigem Liegen ab. Auch von Salzsäure wurden die Stücke nur langsam angegriffen. Der geschmolzene Kalk, weil er der Poren entbehrt, durch

1) Nach Le Chatelier ist die Dissociationsspannung des kohlensauren Calciums

Temperatur	Druck
547°	27 mm
625	56
740	255
810	678
812	763
865	1333

Die Temperatur in Kalköfen beträgt nach Classen u. A. 1200 bis 1300° (J. 1897).

welche das Wasser in das Innere dringen kann, löscht sich also sehr schwer ab. Im Sinne der Praxis kann derselbe als todtgebrannt gelten. — Im überhitzten Wasserdampf wird kohlensaurer Kalk schon bei 790° völlig gebrannt, während bei gleicher Temperatur im Luftstrom nur 30 Proc. gebrannt wurden. Auch kohlensaure Alkalien verlieren beim Glühen im Wasserdampf bei 850° einen Theil ihrer Kohlensäure und bilden 15 bis 22 Proc. Alkalihydrat. — Kokszuschlag hat auf die Brenntemperatur keinen Einfluss.

War der angewendete Kalkstein ziemlich reines Calciumcarbonat, so bildet der Kalk beim Uebergiessen mit Wasser einen fetten Brei, daher fetter Kalk genannt. Magnesiahaltigen Kalk nennt man magern Kalk; bei 25 und 30 Proc. ist der Kalk bereits unbrauchbar. Enthielt der Kalk Kieselsäure, so löscht er sich langsam oder gar nicht, er ist „todtgebrannt".

Wird gebrannter Kalk mit etwa $^1/_3$ Wasser übergossen, so erhitzt er sich und zerfällt zu einem weissem Pulver (Mehlkalk, Kalkhydrat, Calciumhydrat, $Ca(OH)_2$). Zur Herstellung von Mörtel löscht man mit 3 bis 5 Th. Wasser an und sumpft ihn ein, d. h. man lässt ihn in die Kalkgrube ablaufen. Dadurch wird der Kalkbrei mit der Zeit noch fetter, indem die in dem frisch gelöschten Kalke immer noch sich findenden unaufgeschlossenen Theile durch die Einwirkung des Wassers mit der Zeit sich zertheilen.

In Wasser fein zertheiltes Calciumhydrat bildet den Kalkbrei, welcher mit Wasser verdünnt die Kalkmilch liefert. Letztere gibt durch Absetzen das Kalkwasser.

Löslichkeitstabelle für Kalk in Wasser (J. 1897, 767):

	1 Th. CaO braucht Th. Wasser
bei 15°	776
„ 20	813
„ 30	885
„ 40	962
„ 50	1044
„ 60	1158
„ 70	1330

Gebrannter Kalk wird zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons aus den kohlensauren Alkalien verwendet. Gelöschter Kalk dient zur Darstellung des Ammoniaks aus dem Salmiak und der Ammoniakwiedergewinnung aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabrikation, zur Fabrikation des Chlorkalkes, zur Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensafte, in der Verarbeitung der Melasse, in der Gerberei zum Enthaaren und Vorbereiten der Häute, in der Bleicherei zum Bäuchen der Baumwollgewebe, zur Fabrikation von Alaun und Aluminiumsulfat aus Kryolith, als Polirmittel und bei der Ausbringung der Metalle als schlackebildender Zusatz. Die wichtigste Anwendung des Kalkes ist aber die zur Bereitung von Mörtel.

Luftmörtel. Bleibt gelöschter Kalk an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet er nach und nach unter Wasserabgabe und Kohlensäureaufnahme aus, wobei er stark schwindet und Risse bekommt. Wird hierbei die Luft abgehalten und zugleich ein angemessener Druck angewandt, so erlangt das Calciumhydrat nach dem Trocknen Marmorhärte. Für Bauzwecke versetzt man den Kalkbrei mit Sand und ähnlichen Stoffen, welche mit ihm ein festes Conglomerat, zum Theil unter Umständen auch eine chemische Verbindung eingehen sollen, die mit den Bausteinen ein Ganzes bildet. (J. 1886, 595.)

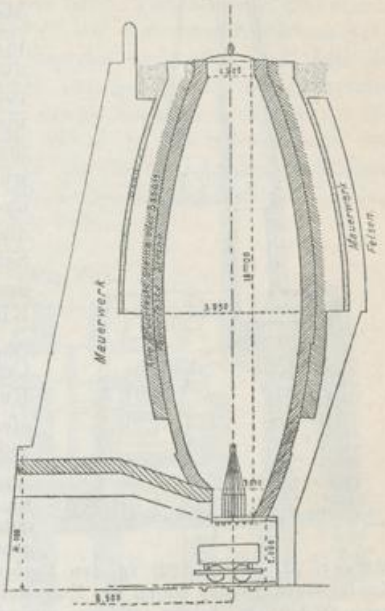
Die Erhärtung des Mörtels geschieht so allmählich, dass sie selbst nach hundert Jahren noch nicht ihren Höchstwerth erreicht hat. Petzholdt u. A. meinen, dass mit der Erhärtung des Mörtels häufig eine Zunahme an löslicher Kieselsäure zu bemerken ist. Nach Mothes (J. 1884) bildet sich erst Carbonat, dann unter Umständen Silicat (vgl. J. 1870, 333; 1889, 830) unter Abgabe des Wassers. (Vgl. J. 1889, 855.) Nach Donath (J. 1895) ist Silicatbildung zweifelhaft. (Vgl. auch J. 1897, 769; 1898, 724.)

Hydraulischer Kalk. Im ungebrannten Zustande sind die hydraulischen Kalke Gemenge von Calciumcarbonat mit Kieselsäure oder einem Silicat, wesentlich Aluminiumsilicat. Nur die lösliche Kieselsäure verwandelt den Kalk in hydraulischen; Thonerde und Eisenoxyd sind auf das Erhärten des hydraulischen Kalkes erst dann von Einfluss, wenn durch starkes Erhitzen bis zum Schmelzen diese Stoffe sich chemisch mit der Kieselsäure verbunden haben. Die hydraulischen Kalke bilden den Uebergang von Kalk zum Romancement.

Hauenschild (J. 1893) beschreibt die Anlage von Le Teil, welche jährlich 9 Millionen Säcke zu 50 k hydraulischen Kalk liefert. Das Brennen geschieht in Schachtöfen (Fig. 599), welche an den Bergabhang gebaut sind. Es wird immer ein kleiner Wagen von 1,3 cbm Inhalt,

der 1650 k Kalksteine fasst, auf einmal in den Ofen gebracht, dazu kommen 120 k einer mageren anthracitischen Kohle; es wird etwa alle Stunden eine solche Menge eingesetzt. Ein Ofen liefert täglich 180 hk, häufig auch 200 hk und mehr. Gezogen wird 14 bis 16 Mal am Tage und zwar wird einfach ein Karren unter die Zugöffnung hineingeschoben und die einzelnen Roststäbe herausgezogen. Mittlerweile sind die Steine alle so zerkleinert, dass sie zerfallen, ohne einen zu grossen Druck auf die anderen Roststäbe auszuüben. Eine eigenthümliche Vorrichtung ist unten der gitterartig durchbrochene Kegel, der dazu dient, die Speiseluft möglichst in die Mitte einzuführen. Die Steine sind sehr scharf gebrannt; es beweist sich das dadurch, dass von diesen selben Steinen, dasjenige, was sich nicht löscht (das sind 12 bis 14 Proc.) zu einem ganz vorzüglichen Portlandcement verarbeitet wird. Man gewinnt dort drei Producte. Das Material kommt heraus, wird in 15 cm hohen Lagen gegeben und mit grossen Brausen bespritzt. Dann kommt wieder solch eine Lage und so fort bis zu 2 m herauf. Dann bleiben sie so liegen und kommen in grosse Siebe und von da direct in die Säcke. Im gebrannten Zustande ist die Zusammensetzung im Durchschnitt die folgende:

Fig. 599.



Kieselsäure	23,6 Proc.
Thonerde	1,4
Eisenoxyd	0,8
Kalk	64,7
Magnesia	1,4
Schwefelsäure	0,5
Wasser	7,6

Der „chaux du Teil“ ist in Folge seines geringen Eisengehaltes fast ganz weiss, der Abbindeprocess geht sehr langsam vor sich.

Romancement. Der sog. römische Cement wird hergestellt durch Brennen kalkiger Thonnieren (nicht bis zur Sinterung) und Mahlen. Das Pulver gibt einen hydraulischen Mörtel, welcher meist rascher bindet als Portlandcement, aber nicht dessen Festigkeit erlangt. Michaëlis (J. 1883) fand bei der Analyse verschiedener Sorten Romancement:

	I	II	III	IV
Kalk	58,38	55,50	47,83	58,88
Magnesia	5,00	1,73	24,26	2,25
Kieselsäure	28,83	25,00	5,80	23,66
Thonerde	6,40	6,96	1,50	7,24
Eisenoxyd	4,80	9,63	20,80	7,97

Die Analysen sind auf den Cement im kohlensäure- und wasserfreien Zustande berechnet. I ist Romancement aus Kalkstein vom Krienberge bei Rüdersdorf, der oberen Abtheilung des Muschelkalks angehörend. — II aus Kalksteinnieren von der Insel Sheppey; gelblichbraun, derb und fest. — III aus Kalkstein, der das Lager von Bleierz bei Tarnowitz bedeckt. — IV aus fettem und magerem Kalkstein von Hausbergen (vgl. J. 1897, 741).

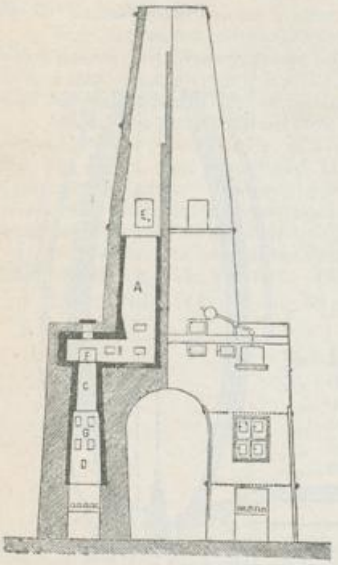
Portlandcement. Der Portlandcement[1]), der beste aller Mörtelstoffe, zeichnet sich dadurch aus, dass die Rohmischung bis zur Sinterung gebrannt und dann gemahlen wird.

---

1) Der Portlandcement (der Name ist durch die mit dem Portland-Baustein übereinstimmende Farbe entstanden) wurde zuerst 1824 von J. Aspdin in Leeds dargestellt. Vgl.

Zur Herstellung desselben wird das Gemisch von Kalkstein und Thon oder das entsprechende natürlich vorkommende Gestein fein gemahlen, zu Steinen gepresst, meist getrocknet (J. 1889, 827) und gebrannt. Das Brennen[1]) geschieht in Schachtöfen, in Ringöfen oder in sog. Etagenöfen. Bei dem in Malstatt in Betrieb befindlichen Ofen von Dietzsch (Fig. 600) wird der künstlich getrocknete Rohstoff durch Fülltrichter *E* in den Vorwärmer *A* gefüllt, rollt auf dem überwölbten Verbindungskanal *B* vor und wird mittels schaufelförmiger Werkzeuge von der Arbeitsöffnung *F* aus in den Schmelzraum *C* weiter befördert. Behufs Vorwärmung wird auch das während des Tages gesammelte Ungare durch die 2 Arbeitsöffnungen eingeführt und auf besagte Sohle des Verbindungskanals gelagert. Etwa an den Wänden des Schmelzraumes *C* angeschweisste Klinker werden durch Oeffnungen *G* losgestossen, so dass sie in den Kühlraum *D* fallen. 100 Th. Cement erfordern in diesem Ofen nur 9 bis 19 Th. Kohlen, im Ringofen 16 bis 23 Th. und im Schachtofen 20 bis 28 Th. Koks (vgl. J. 1885, 608; 1887, 850).

Fig. 600.



Diese verschiedenen Angaben erklären sich theilweise aus der verschiedenen Beschaffenheit der verwendeten Brennstoffe, sowie aus der mehr oder minder grossen Sorgfalt der Betriebsaufsicht. Wenn z. B. Meyer (J. 1886, 589) in den Verbrennungsgasen des Ringofens nur 3,2 bis 7,6 Proc. Kohlensäure, in den Gasen des Etagenofens 2 bis 11,9 Proc. Kohlensäure gefunden hat, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass ein erheblicher Theil davon aus der Zersetzung des Kalkes in der Rohmischung stammt, so zeugt dieses von grosser Brennstoffverschwendung. Wäre nur halb so viel atmosphärische Luft zugeführt, so hätte man viel grössere Hitze — also auch rascheren Brand — und geringeren Wärmeverlust nach dem Schornsteine gehabt. Theilweise scheinen diese Angaben aber auch durch die verschiedene Beschaffenheit der Cementmasse selbst zu erklären zu sein; wenigstens hat Dietzsch gefunden, dass in seinem Ofen zwei Massen 15,9 bis 19 k, die dritte nur 9 k Kohle gebrauchte. Da die chemischen Vorgänge beim Brande (Zersetzung von $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$, Bildung von Silicaten und Aluminaten) einen solch grossen Unterschied unerklärlich lassen, so wird es wohl daran liegen, dass eine Masse eine höhere Temperatur bedarf als die andere, und dass zu deren Erzielung — namentlich bei unzweckmässiger Luftzufuhr — unverhältnissmässig viel Kohle erforderlich ist. — Auf den Aschengehalt des Koks ist zu achten (J. 1895, 757). (Vgl. S. 56.)

Die Erfolge des Ofens von Dietzsch haben zur Construction einer Anzahl ähnlicher Oefen Veranlassung gegeben.

Nach Schöfer wird der Ofen so eingerichtet, dass der untere weite Theil *D* (Fig. 601) des Brennraumes sich durch das Gewölbe *m* an den engeren Schacht *S* anschliesst. Das Brennmaterial wird durch Kanäle *i*, welche von aussen nach dem Schacht *S* durch das Gewölbe *m* hindurchgehen, in den Ofen eingebracht. Der zu

---

besonders: C. Schoch: Die moderne Aufbereitung und Werthung der Mörtelmaterialien (Berlin 1896).

In Deutschland wurde Portlandcement zuerst im J. 1850 durch Gierow in Stettin dargestellt, hierauf 1852 von Bleibtreu bei Stettin (auf der Insel Wollin). Deutschland liefert jetzt in 70 Fabriken rund 20 Millionen Fass (je 180 k) oder fast 3 500 000 t Cement.

1) Vgl. J. 1880, 497; 1881, 510; 1882, 638; 1883, 627; 1884, 692; 1885, 606; 1886, 850; 1891, 800; 1894, 765; 1895, 755; 1896, 726; 1897, 728; 1899, 694.

brennende Kalk oder Cementstein wird durch Schacht S eingetragen. (J. 1890, 796; 1891, 800.) Ein Ofen von 2,5 m Durchmesser liefert täglich 50 Fass Cement. Der Kohlenverbrauch stellt sich auf 25 k für das Brennen von 1 Fass Cement von 170 k.

Zum Brennen von Cement empfehlen Kawalewski und du Pasquier zwei Schachtöfen, von denen jeder, wie Fig. 602 zeigt, aus einem Vorwärmer EE^1, einem Schmelzraum BB^1 mit Gewölbe D und Oeffnungen PP^1 dd' und einem Kühlraum AA^1 mit Rostkegel RR^1 besteht und die derartig mit einander verbunden sind, dass die beim Aufschütten von Brennstoff aus dem einen Ofen unbenutzt entweichenden Gase durch die mittels Schieber LM bez. L^1M^1 verstellbaren Kanäle NO bez. N^1O^1 in den Schmelzraum des anderen geführt werden, bevor sie in den gemeinschaftlichen Kamin F entweichen. Für 100 k Cement wurden 18 k Kohlen gebraucht (J. 1889, 825; 1890, 769).

Fig. 601.

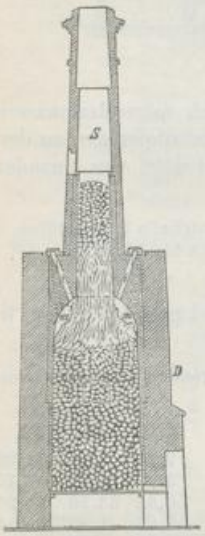
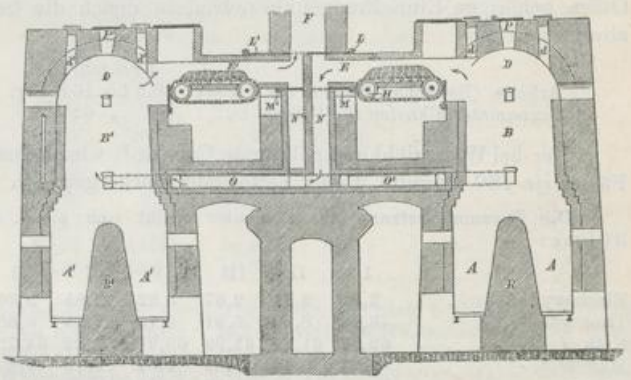
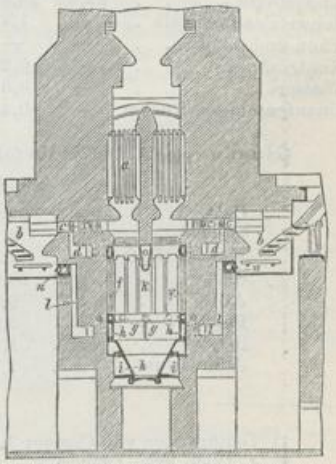


Fig. 602.



Beim Schachtofen von Cramer (J. 1899) ist die Brennzone des Schachtofens mit Heizleisten a (Fig. 603) ausgekleidet, zwischen denen die in den Generatoren b erzeugten und die Kanäle c durchstreifenden Gase hochsteigen. In den Kanälen c findet noch eine besondere Zufuhr heisser Secundärluft statt, indem nach dem Ofeninnern zu offene Scharmottekörper mittels der Kanäle d mit dem den Kühlraum k umgebenden Hohlraum f verbunden sind. Der im Kühlraum k befindliche gar gebrannte Cement erhitzt die durch Röhren g von aussen in den Hohlraum f eintretende und nach den Kanälen d ziehende Luft. Ein zweiter, durch Oeffnungen i mit Luft gespeister Lufterhitzungsraum h gibt heisse Luft durch die Kanäle l und die Körper n hindurch unmittelbar in die Generatoren b ab.

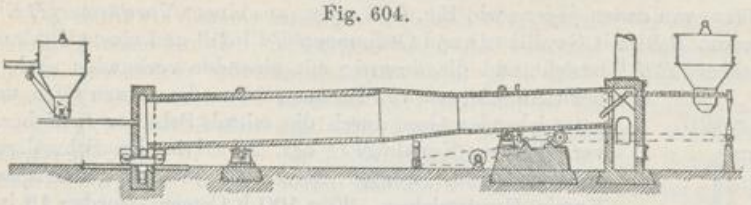
Fig. 603.



Der Drehrohrofen ist für Portlandcementindustrie Amerikas von Bedeutung,

weil er nach Lewis (J. 1899) eine grosse Production gestattet. Während Schachtöfen täglich 40 bis 80 Fass (Barrel) liefern, geben Drehrohröfen (Fig. 604) 120 bis 180 Fass; sie erfordern aber 30 bis 40 Proc. Kohle, Schachtöfen nur 12 bis 16 Proc. Darnach würde ein Vergleich der Kosten unter amerikanischen Verhältnissen zwischen

Fig. 604.



Drehrohröfen und continuirlichen Oefen für 1 Fass (Barrel) sich folgendermaassen stellen, wobei sich die Zahlen nur auf den Betrieb der Oefen und diejenigen zu den Oefen gehörigen Einrichtungen beziehen, in denen die beiden Processe von einander abweichen:

	Drehrohröfen	Continuirliche Schachtöfen
Arbeits- (Betriebs-) Kosten für 1 Fass	10,5 bis 16,8 Pfg.	50,4 bis 58,8 Pfg.
Brennmaterialkosten für 1 Fass . .	46 „ 62 „	21 „ 25,2 „

Der bei Weissglühhitze gebrannte Cement [1]) wird gemahlen und gesiebt [2]), dann in Fässer (je 180 k brutto, 170 k netto) oder Säcke gepackt.

Die Zusammensetzung des Cementes ergibt sich z. B. aus folgenden Analysen von Böhme:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Eisenoxyd	2,90	2,71	2,67	3,22	2,85	3,30	2,47	9,10	3,44	2,98
Thonerde	6,96	8,29	6,91	6,73	7,45	6,60	5,43	3,90	5,56	6,75
Kalk	62,57	61,51	61,99	63,27	58,22	64,70	62,68	56,66	63,59	64,98
Magnesia	1,21	0,47	1,09	2,02	2,79	1,10	1,10	1,01	1,30	1,94
Natron	1,53	0,24	1,58	0,26	2,35	0,30	0,49	0,90	1,20	0,45
Kali		0,71	0,55	1,22		0,50	0,36	0,94	0,70	0,21
Schwefelsäure . . .	2,19	—	1,13	1,08	1,22	0,80	1,03	1,09	1,13	0,19
Kieselsäure	22,75	23,69	22,60	21,18	20,58	21,90	23,29	22,44	22,59	19,83
Schwefelsaurer Kalk .	—	1,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Thon und Sand . .	—	—	—	—	1,10	—	1,17	—	0,62	—
Kohlensäure . . .	—	0,27	—	0,23	2,67	0,20	1,42	1,36	—	1,02
Wasser	—	0,39	1,48	0,77		0,60			—	
Unaufgeschloss. Rückst.	—	0,44	—	—	—	—	—	2,60	—	1,31

Glasenapp (J. 1897) gibt folgende Analysen russischer Portlandcemente:

	Schmid	Port Kunda	Liphard	Gluchosersk	Wysoka
CaO	62,1	62,82	62,50	62,00	64,85
MgO	2,1	2,09	1,75	1,04	1,21
$K_2O + Na_2O$ . . .	1,3	0,92	0,50	1,60	0,52
SiO_2	22,0	22,42	22,10	22,07	21,31
Al_2O_3	6,5	6,28	6,25	6,59	8,05
Fe_2O_3	3,2	3,62	3,70	3,41	3,67
SO_3	1,1	1,29	1,20	1,53	0,16
Glühverlust . . .	1,7	—	2,00	—	—

1) Todtbrennen von Cement J. 1893, 719.
2) J. 1889, 829; 1890, 772.

Das Erhärten des Cements wird nach Fuchs durch Calciumsilicat bewirkt[1]). Nach Winkler wird während des Erhärtens durch die Einwirkung des Wassers fortdauernd Kalk ausgeschieden, bis als Endresultat die Verbindungen $Ca_3Si_3O_9$ und $CaAl_2O_4$ entstehen. Letztere Verbindung wird durch Kohlensäure zerlegt, sie muss aber so lange im erhärteten Portlandcement als bestehend angenommen werden, als noch Kalkhydrat in demselben enthalten ist. — Feichtinger meint, dass in allen hydraulischen Mörteln die Erhärtung auf einer chemischen Vereinigung zwischen Calcium und Kieselsäure und zwischen Calcium und erhaltenen Silicaten beruhe. In den Portlandcementen sind Silicate oder freie Kieselsäure enthalten, auch freier Kalk.

Ostwald bestimmte von 3 Rigaer (I bis III) und 2 Stettiner Cementen (IV bis V) folgende Zusammensetzung

	I	II	III	IV	V
Kalk	72,10	65,42	61,92	65,05	60,52
Magnesia	3,27	3,89	4,03	3,04	3,02
Thonerde	6,66	7,52	7,97	8,09	7,57
Eisenoxyd	1,99	2,15	2,71	3,25	4,48
Kieselsäure	10,38	14,76	16,75	17,04	20,72
Alkalien	0,85	0,86	1,25	0,92	1,02
Schwefelsäure (SO_3)	0,42	0,52	0,42	0,30	0,37
Kohlensäure	1,64	2,19	2,42	0,83	0,52
Kohlenstoff	0,36	0,50	0,47	0,67	0,53
Wasser	2,56	2,32	2,24	1,06	1,22

die Bindungswärme[2]):

Zeit	I	II	III	IV	V
2 Stunden	20,53	20,47	9,94	34,01	7,53
6 „	37,05	29,57	12,23	35,46	10,09
1 Tag	41,35	39,78	15,32	38,39	18,79
4 Tage	46,16	—	29,72	—	—
5 „	47,17	—	32,10	—	—
6 „	57,96	44,34	33,56	—	—
7 „	65,63	51,55	40,26	—	—

Somit verläuft die Wärmeentwickelung anfangs sehr schnell; nach 6 Stunden ist mehr als die Hälfte der gesammten Wärme frei geworden. Später wird die Wärmeentwickelung immer langsamer, bis sie nach 30 Tagen so gut wie unmerklich geworden ist. Beachtung verdient die auffallende Vermehrung der Wärmeabgabe am 5., 6. und 7. Tage. Es tritt offenbar nach dieser Zeit ein neuer Abschnitt des chemischen Processes der Erhärtung ein, welcher eine erneute Wärmeabgabe zur Folge hat. Je schneller ein Cement bindet, um so grösser ist seine Bindungswärme. — Nach Berthelot entwickelt 1 g Kalk beim Löschen 268 w. Berechnet man nun aus den Analysen, wie viel freier Kalk in den Cementen enthalten ist, indem man die vorhandene Kohlensäure zunächst an die Alkalien, sodann an Kalk bindet und das Wasser als gleichfalls mit Kalk zu Hydrat verbunden annimmt, so lässt sich bestimmen, welche Wärmemenge sich bei der Einwirkung des Wassers entwickeln müsste, wenn der Kalk frei wäre und sich hydratisirte. In folgender Tabelle ist diese Rechnung ausgeführt.

	I	II	III	IV	V
Hydratationswärme des Kalks	168,8	150,0	136,6	162,4	155,4
Erstarrungswärme des Cementes	70,2	66,2	45,4	52,8	42,3

Die Proben IV und V sind nicht bis zu Ende untersucht, indessen haben sie offenbar den grössten Theil ihrer Bindungswärme bereits abgegeben. In allen Fällen ist diese sehr viel geringer, als die Hydratationswärme des als unverbunden betrachteten Kalkes wäre. Daraus folgt nach Bischof, dass die Annahme, zwischen dem Kalk und dem Thon erfolge während der Darstellung des Portlandcementes keine chemische Wechselwirkung, unhaltbar ist. Es findet im Gegentheil eine ganz beträchtliche Wechselwirkung statt, bei der eine Menge Wärme frei wird.

Nach Zulkowsky (J. 1898) ist Portlandcement ein Gemisch eines Hydraulits mit Aetzkalk. Nach Newberry (J. 1898) ergibt sich für Portlandcement die Formel

$$x\,(3CaO\,.\,SiO_2) + y\,(2CaO\,.\,Al_2O_3).$$

1) Vgl. 1880, 499; 1881, 541; 1883, 645; 1884, 695; 1885, 630; 1886, 585; 1890, 781.
2) Vgl. J. 1895, 764 u. 769; 1896, 735; 1897, 759.

Nach Törnebohm (J. 1897) besteht Cementklinker wesentlich aus

Alit: $x\,(3CaO\,.\,SiO_2) + 9CaO\,.\,2Al_2O_3$
Belit: $x\,(2CaO\,.\,SiO_2) + 3CaO\,.\,Al_2O_3$
Celit: $3\,Ca\,(FeAl)_2O_3\,.\,2SiO_2$
Felit

und einem glasigen Rest. Beim Erhärten des Cementes ist Alit der einzig wirksame Bestandtheil. Selbst der Alit wird nur oberflächlich angegriffen, weil durch die Einwirkung des Wassers auf die Alitsubstanz sich ein gelatinöser Stoff bildet, welcher das Alitkörnchen umhüllt und (wenn zu einer gewissen Dicke gelangt) dasselbe gegen weitere Zersetzung schützt. Dies erklärt, warum es so wichtig ist, das Pulvern des Cementes möglichst weit zu treiben. Alitkörnchen von mehr als 0,02 mm Durchmesser dürften in der Regel nie vollständig zersetzt werden. Grössere Alitkörner wirken also zum Theil nur als Füllmittel; und meistens nur in dieser Weise wirken die Körner der übrigen Klinkermineralien. Erst wenn sie dem Angriff von kohlensäurehaltigem Wasser ausgesetzt werden, tritt bei ihnen eine Zersetzung und eine Neubildung bindender Substanzen ein. — Es scheinen also wesentlich zwei Neubildungen zu sein, welche das Erhärten des Cementes bewirken. Die eine ist eine anscheinend amorphe Masse, welche jedoch mit der Zeit ein wenig krystallinisch werden kann, wahrscheinlich $2(CaSiO_2)\,.\,5H_2O$. Diese Masse verbleibt am Platze des zersetzten Minerals. Die zweite Neubildung, wahrscheinlich Kalkhydrat, krystallisirt sofort, farblose Schuppen bildend, und muss in Wasser etwas löslich sein, weil sie immer die in der Cementmasse vorhandenen Hohlräume ausfüllt.

Nach Le Chatelier beruht die Cementhärtung wesentlich auf der Umwandlung eines basischen Calciumsilicats mit Wasser in das wasserhaltige Silicat $CaO, SiO_2, 2{,}5H_2O$ und Calciumhydrat:

$$(CaO)_3SiO_2 + Aq = CaO, SiO_2, 2{,}5H_2O + 2(CaO)H_2O.$$

Untergeordnet scheint sich noch ein basisches Calciumaluminat zu bilden, dessen schnelle Hydration wahrscheinlich einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbindens bei verschiedenen Cementen ausübt:

$$(CaO)_3Al_2O_3 + CaO, H_2O + Aq = (CaO)_4, Al_2O_3, 12H_2O.$$

Das Eisen spielt offenbar beim Erhärten des Portlandcementes keine Rolle. Erdmenger, Michaelis (J. 1896) und Schott (J. 1899) legen das Hauptgewicht auf den freien Kalk. (Vgl. J. 1889, 845; 1892, 665.)

Rebuffat (J. 1899) unterscheidet 1. Cemente von einfach compacter Structur (nicht krystallinisch), herrührend aus einer Mischung von Calciumoxyd (welches auch fehlen kann), Orthocalciumsilicat und Calciumaluminat: dies sind die hydraulischen Kalke und rasch bindenden Cemente. 2. Cemente von krystallinischer Structur, herrührend von einer Verbindung einer krystallinischen Masse $SiO_2\,.\,2CaO$ mit CaO und einem Calciumaluminat in wechselndem Verhältniss: Portlandcemente. Das Abbinden derselben rührt her von der Hydratisation des Orthocalciumsilicates entsprechend der aus folgenden Formeln ausgedrückten Reaction:

$$2SiO_2\,.\,3CaO + 3H_2O = 2(SiO_2\,.\,2CaO).\quad H_2O + 2Ca(OH)_2$$

begleitet von der Hydratisation des Aluminates, welches mit Portlandcement von gewöhnlicher Zusammensetzung vorwiegend das Monocalcium ist und hydratisirt wird durch Aufnahme von $7H_2O$

$$Al_2O_3\,.\,CaO + 7H_2O = Al_2O_3\,.\,CaO\,.\,7H_2O.$$

Nach Liamin (J. 1897 u. 1899) enthielt erhärteter Portlantcementmörtel bis 34 Proc. freies Kalkhydrat. Es wurden einige Proben der seit 30 Jahren im Schwarzen Meere, am Potihafen, aus Portlandcementmörtel ausgeführten und sehr gut bewährten Betonquadern entnommen und untersucht. Die Proben haben auf der Oberfläche eine dünne, etwa 3 mm dicke, aber sehr feste Rinde. Die Menge der Kohlensäure in dieser 3 mm dicken Rinde war 20 Proc.; nach der Mitte der Proben weitergehend, nahm die Menge der Kohlensäure rasch ab, so dass 6 mm von der Oberfläche entfernt die Menge der Kohlensäure nur 5 bis 6 Proc. war und in 2 cm Entfernung nur Spuren von Kohlensäure zu ermitteln waren. Dagegen war freies Kalkhydrat, welches auf der Oberfläche gar nicht vorhanden war, in der Mitte der Hauptmasse reichlich — bis 34 Proc. — vorhanden.

Cementprüfung[1]). Bei der Untersuchung der Cemente ist auf die neuerdings (auf Empfehlung von Michaëlis) leider vielfach ausgeführte Vermischung des Cementes mit Schlackenmehl zu achten (S. 776). Nach Fresenius soll unverfälschter Cement zeigen: a) Ein spec. Gew. von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1. b) Einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 Proc., jedenfalls nicht erheblich höher. c) Eine Alkalinität der Wasser-

1) J. 1880, 499 u. 507; 1881, 527; 1883, 642 u. 655; 1885, 628; 1887, 840; 1888, 818; 1889, 839; 1890, 769; 1891, 796 u. 803; 1892, 650; 1893, 723 u. 759; 1894, 771; 1895, 776; 1896, 728; 1898, 736; 1899, 699.

lösung von 0,5 g Cement entsprechend 4 bis 6,35 cc Zehntelnormalsäure. d) Einen Verbrauch von Normalsäure bei der directen Behandlung von 1 g Cementpulver zwischen 18,80 und 21,67 cc, jedenfalls nicht wesentlich weniger. e) Einen Verbrauch an Chamäleonlösung durch 1 g Cement zwischen 0,79 und 2,80 mg übermangansaures Kali, jedenfalls nicht erheblich mehr. f) Eine Kohlensäureaufnahme durch 3 g Cement von 0 bis 1,8 mg. (J. 1891, 793.)

In Deutschland[1]) gelten Bestimmungen für die Prüfung von Portlandcement (sog. Normen, welche jedoch nur für Portlandcement gelten; vgl. J. 1887, 826), denen folgende entnommen sein mögen:

I. Verpackung und Gewicht. In der Regel soll Portlandcement in Normalfässern von 180 k brutto und etwa 170 k netto und in halben Normalfässern von 90 k brutto und etwa 83 k netto verpackt werden. Das Bruttogewicht soll auf den Fässern verzeichnet sein.

II. Bindezeit. Je nach Art der Verwendung kann Portlandcement langsam oder rasch bindend werden. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche erst in zwei Stunden oder in längerer Zeit abbinden.

III. Volumbeständigkeit. Portlandcement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Cement, nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

IV. Feinheit der Mahlung. Portlandcement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Sieb von 900 Maschen auf 1 qc höchstens 10 Proc. Rückstand hinterlässt. Die Drahtstärke des Siebes soll die Hälfte der Maschenweite betragen.

V. Festigkeitsproben. Die Bindekraft von Portlandcement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zug- und Druckfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittels Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Apparaten. — Daneben empfiehlt es sich, auch die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen. — Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qc Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qc Fläche vorzunehmen.

VI. Zug- und Druckfestigkeit. Langsam bindender Portlandcement soll bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen Normalsand[2]) auf 1 Gewichtstheil Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit von 16 k auf 1 qc haben. Die Druckfestigkeit soll mindestens 160 k auf 1 qc betragen. — Bei schnell bindenden Portlandcementen ist die Festigkeit nach 28 Tagen im Allgemeinen eine geringere, als die oben angegebene. Es soll deshalb bei Nennung von Festigkeitszahlen stets auch die Bindezeit aufgeführt werden.

Fertiger Cement verliert beim Lagern in feuchter Luft an Festigkeit, wie Untersuchungen von Tomei (J. 1888 u. 1889) bestätigen. Bei Verarbeitung des Cementes ist darauf zu sehen, dass der verwendete Sand möglichst rein ist; Thon, Humusstoffe u. dgl. vermindern die Festigkeit des Cementes erheblich. Die Festigkeit wird vermindert durch zu viel und auch durch zu wenig Wasser, besonders aber, wenn der mit Wasser und Kalk gemengte Cement nicht rasch verarbeitet wird, so dass schon ein theilweises Abbinden stattfindet. Hat der verarbeitete Cement abgebunden, so muss er einige Tage lang vor Austrocknen geschützt werden.

Wenn man bei strenger Kälte Cementarbeiten ausführen muss, so ist das ohne erhebliche Nachtheile möglich, wenn man den Mörtel mit möglichst geringem Wasserzusatz verarbeitet. (J. 1888, 821.)

Das Treiben des Cementes wird durch hohen Kalkgehalt, zuweilen durch Gyps (J. 1891, 803; 1894, 772), besonders aber durch Magnesia[3]) veranlasst; mehr wie 5 Proc. Magnesia sollte Cement nicht enthalten. Chlormagnesium wirkt schädlich. Concentrirte Chlorcalciumlösungen bewirken Treiben (J. 1889, 850); nach Candlot (J. 1892) verzögern schwache Chlorcalciumlösungen (bis 0,5 Proc.) das Abbinden, concentrirtere beschleunigen es. Schwache Chlorcaliciumlösungen erhöhen die Festigkeit des Cementmörtels. Wenig Zucker scheint günstig zu wirken (J. 1889, 851).

Farbenzusätze vermindern die Festigkeit des Cementes zuweilen bedeutend. Der Zusatz von 17 Proc. einer rothen Farbe, welche 22 Proc. Schwefelsäure enthielt, verdarb den Cement vollständig (vgl. J. 1880, 517; 1882, 667; 1889, 848).

---

1) Normen für Oesterreich: J. 1889, 843; 1890, 775; für Russland: J. 1891, 805; 1892, 649; für die Schweiz: J. 1887, 840; für Amerika: J. 1884, 699.

2) Sand von Freienwalde (J. 1891, 793).

3) J. 1886, 587; 1888, 818; 1889, 830; 1890, 771; 1891, 793; 1892, 650; 1893, 734; 1894, 771; 1895, 761; 1898, 725.

Ueber den Einfluss des Meerwassers auf Portlandcement bez. Beton sind eine Menge von Beobachtungen und Versuchen ausgeführt[1]), welche ergaben, dass es besonders darauf ankommt, den Mörtel bez. Beton möglichst dicht herzustellen, damit das Meerwasser bez. die gelösten Chloride nicht eindringen können.

Bemerkenswerth ist auch, dass kohlensäurehaltiges Wasser zerstörend auf Cementputz einwirkt[2]).

Oele wirken auf Cementmörtel um so nachtheiliger, je poröser derselbe ist, je leichter also die Oele in den Mörtel eindringen können; bei Anwendung eines undurchdringlichen Mörtels (1 Cement : 1 Sand), der durch sorgfältiges Nasshalten gut erhärtet ist, kann man Cementarbeiten herstellen, die den Oelen vollkommenen Widerstand leisten, so z. B. Oelbehälter, Maschinenfundamente, welche dem Einfluss der Schmieröle ausgesetzt sind u. dergl. mehr (J. 1892, 655).

Portlandcementbeton, im Freien gelagert, ergab nach Dyckerhoff (J. 1889) folgende Druckfestigkeiten:

Betonmischung nach Volumtheilen	7 Monate	1 Jahr	10 Jahre
1 Cement, 6 Kiessand, 10 geschl. Kalksteine	121,0	165,3	233,0
1 „ 7 „ 11 „ Sandsteine	83,0	103,2	158,0
1 „ + 1 Kalkteig { 8 „ 13 „ „	91,2	120,0	217,0

Die Zahlen geben ein Bild von der bedeutenden Festigkeitszunahme von Portlandcementbeton, welcher 10 Jahre lang den Witterungseinflüssen ausgesetzt war. Der damals verwendete Cement gab 18 k Zugfestigkeit bei der Normenprobe.

Hydraulische Zuschläge. Trass ist eine Art Trachyttuff, welcher in bedeutenden Mengen im Brohl- und Nettethal angetroffen wird. Der Trass ist wesentlich zertrümmerter und zerriebener Bimsstein, welchen die vulkanischen Kegelberge der Rheinufer lieferten. Schon seit dem dritten Jahrhundert verwendet man Trass zur Herstellung von hydraulischem Mörtel und bearbeitet daraus Quadern. (J. 1893, 744; 1896, 769.)

Trasse und Bimssteine aus dem Brohlthale bei 110 bis 120° getrocknet, enthielten:

	Bergtrass	Blauer Trass	Gemahlener Trass aus Trassknuppen	Gemahlener Trass aus Tuffstein	Bimsstein
SiO_2 . . .	58,25	55,59	56,85	55,56	57,21
Al_2O_3 . .	23,19	24,18	23,89	22,60	23,78
FeO . . .	0,53	0,87	0,40	0,59	0,22
Fe_2O_3 . .	0,17	0,67	0,74	1,21	0,50
MnO . . .	0,47	0,59	0,50	0,50	0,42
CaO . . .	3,51	3,57	3,87	3,89	1,88
MgO . . .	1,30	1,78	1,28	1,77	0,50
K_2O . . .	4,80	2,71	2,05	3,04	3,69
Na_2O . .	4,87	2,97	2,48	3,68	4,87
SO_3 . . .	0,37	0,19	0,11	0,24	0,27
H_2O . . .	2,91	6,80	7,49	7,61	6,56

Zu erwähnen ist die Schwemmsteinfabrikation aus Bimsand (J. 1892, 678; 1895, 779).

Puzzuolane (Puzzuolanerde) findet sich bei Puzzuoli bei Neapel, dem Puteoli der Alten, ferner an der südwestlichen Seite der Apenninenkette, in der Gegend von Rom bis gegen die pontinischen Sümpfe und Viterbo. Sie besteht aus 44,5 Proc.

1) J. 1888, 824; 1889, 848; 1892, 670; 1893, 722; 1894, 781; 1895, 761; 1896, 731 u. 755; 1897, 729 u. 743; 1899, 698 u. 704.

2) 1889, 849; 1896, 744; 1897, 754; 1898, 733; 1899, 704.

Kieselsäure, 15 Proc. Thonerde, 8,8 Proc. Kalk, 4,7 Proc. Magnesia, 12 Proc. titanhaltigem Eisenoxyd, 5,5 Proc. Kali und Natron und 9,2 Proc. Wasser. Des geringen Kalkgehaltes halber muss sie mit Kalk gemengt werden, um einen hydraulischen Mörtel zu bilden. Bei dem Bau des Leuchtthurmes von Eddystone wurden gleiche Theile gepulverter Puzzuolane und zu Pulver gelöschten Kalkes verwendet (vgl. J. 1882, 636; 1883, 648).

Santorin ist ein von den griechischen Inseln Santorin, Theresia und Asprosini stammender, an der Küste von Dalmatien und in Venedig häufig zu Wasserbauten angewendeter natürlicher Cement, welcher mit dem Trass den vulkanischen Ursprung und das äussere Ansehen gemein hat, von demselben sich aber durch seine weit geringere Aufschliessbarkeit in Säure unterscheidet.

Puzzolancemente. Unter der Bezeichnung Puzzolancement, Victoriacement, kommen innige Gemische von möglichst fein gepulverter Schlacke und zu Pulver gelöschtem Kalk in den Handel, welche bei genügender Feuchtigkeit zwar langsam aber ziemlich hart werden, so dass sie für manche Zwecke Verwendung finden. (J. 1885, 620; 1886, 577; 1889, 783.) Die aus dem Hochofen fliessende Schlacke wird durch kräftige Wasserstrahlen gekörnt. Zum Trocknen ist der Apparat von Ruelle zu empfehlen. Wie Fig. 605 bis 607 zeigen, sind im Feuerraum *A* eiserne gebogene Rohre angebracht, in denen die eingepresste Luft erhitzt und in der Pfeilrichtung bei *B* (Fig. 607) in den Trockencylinder getrieben wird. Letzterer besteht aus zwei schwach kegelförmigen Trommeln von etwa 10 m Länge. Der innere Kegel ist an der Herd-

Fig. 605.

Fig. 606.

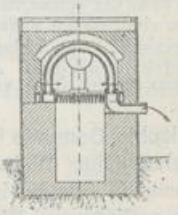
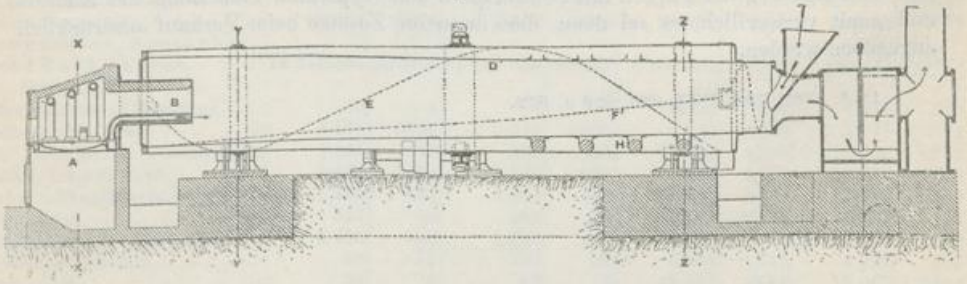


Fig. 607.



seite am weitesten. Er ist im Innern mit vier rinnenartigen Schrauben *F* versehen, welche so gebaut sind, dass die Massen emporgehoben werden und wieder zurückfallen. Diese Schrauben haben einen langsamen Gang beim Eintritte der Schlacke und einen schnellen beim Austritte derselben. Sie haben auch den Zweck, die Füllmasse in passender Weise gegen die Feuergase und die heisse Luft fortzubewegen. Am Ende

des inneren Kegels befinden sich Oeffnungen, welche dazu dienen, die Masse in die äussere Trommel fallen zu lassen. Im Raum zwischen der inneren und äusseren Trommel bewegt sich die Masse wieder gegen den Füllkasten zu, wobei sie ihre Wärme an die innere Trommel grösstentheils abgibt. Die Bewegung wird durch Schrauben *E* von entgegengesetztem Gange hervorgebracht. — Die äussere Trommel verengt sich gegen den Herd zu. Sie ist mit zwei Reifen versehen, welche ihrerseits auf vier Frictionsrollen ruhen. Ausserdem wird dieselbe in der Mitte von einem grossen Zahnrade umfasst, welches seinen Antrieb durch ein Getriebe erhält. Dieser Trockenapparat gibt 25 t trockener Schlacke in 24 Stunden bei einem Kohlenverbrauche von 6 k auf 100 k trockener Masse und bei einem Arbeitsaufwande von 6 bis 7 Pf.

Frost wirkt auf frische Schlackencementbauten zerstörend, so dass derartige Arbeiten unter 0° nicht zulässig sind. Zu berücksichtigen ist ferner, dass der Schlackencement in erster Linie zu Arbeiten unter Wasser oder in feuchter Atmosphäre zu verwenden ist. Sein Erhärtungsvorgang ist von demjenigen solcher Cementsorten, deren Kalk mit den hydraulischen Faktoren sich im Feuer chemisch verbunden hat, insofern ein verschiedener, als die Einwirkung des Kalkes auf das Schlackenmehl allmählich und in gelöstem Zustande vor sich geht; denn sobald dem Schlackencementmörtel das überschüssige Wasser durch Absaugen genommen wird, verliert er die Fähigkeit, kräftig zu erhärten. Der Schwerpunkt des Erhärtungsprocesses liegt beim Schlackencement in der kräftigen und nachhaltigen Nacherhärtung, welche mit einer Wasseraufnahme verbunden ist. Es ist daher bei Verwendung des Schlackencementes für Luftbauten insbesondere darauf zu achten, dass dieselben in den ersten 14 Tagen möglichst gleichmässig feucht gehalten werden (J. 1887, 833).

Eine weitere, schlimme Eigenschaft der Schlackencemente ist ihre Neigung zu Trocken- oder Schwindrissigkeit, welche sich nur durch sachgemässe Behandlung, vor Allem durch grobe Mahlung der Schlacke (zu Verputzarbeiten) und Zusatz entsprechender Magerungsmittel, mildern lässt. Gegen äussere mechanische Einwirkungen vermag reiner Schlackencement aus mehrfachen Gründen keine belangreiche Widerstandsfähigkeit entgegenzusetzen. Voraussichtlich wird daher auch der Schlackencement für Constructionen an der Luft, welche einer Abnutzung unterworfen sind, keine Bedeutung erlangen. — Als eine für manche Anwendungsgebiete nachtheilige Eigenschaft des Schlackencementes muss endlich noch seine meist geringe Anfangshärte bezeichnet werden. Alle künstlichen und natürlichen Puzzolane theilen mit der wirksamen Hochofenschlacke die Eigenthümlichkeit, erst nach Ablauf einiger Zeit kräftig zu erhärten.

Gemischte Cemente [1]). Wie bereits S. 772 erwähnt, setzt seit einigen Jahren eine — glücklicher Weise nur sehr kleine — Zahl Fabrikanten und Händler dem fertigen Cemente eine gewisse Menge gepulverte Hochofenschlacke zu, angeblich um den Cement zu verbessern. Ein guter Portlandcement wird durch derartige Zusätze nicht verbessert. Das Zumischen von Schlacke zu Portlandcement ist also ebenso wie die sog. Verlängerung der Farben mit Schwerspath und Gyps eine Täuschung des Käufers und somit verwerflich, es sei denn, dass derartige Zusätze beim Verkauf ausdrücklich angegeben werden.

1) J. 1884, 709; 1885, 620, 628 u. 632.

Anhang.

Wirthschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie Deutschlands.

Der Werth der Gesammtproduction der chemischen Industrie Deutschlands beträgt jetzt etwa 1000 Millionen Mark. Nach den vom Reichsamt des Innern für das Jahr 1897 veranstalteten Productionserhebungen ergaben sich

	Menge	Werth
Chemische Industrie .	8 311 279 t	947 902 570 Mark
Glasindustrie . . .	524 907	115 215 000
Thonwaaren . . .	—	113 777 456
Kalk, Cement . .	—	rd. 100 000 000

Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1899 und 1898:
(für 1896 und 1897 s. J. 1898, 224). (1 hk = 100 k.)

In der Ordnung des statistischen Waarenverzeichnisses.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Abfälle (bes. Kleie) . . .	10 299 026	82945	8 566 563	67419	1 384 670	13811	1 252 200	12304
Baumwolle und Baumwollenwaaren . . .	3 942 736	331695	4 205 960	336087	1 002 914	263391	938 851	231886
Blei und Bleiwaaren . .	561 819	18541	481 971	13333	413 697	18533	413 160	16951
Bürsten u. dgl.	9 173	3117	8 477	2749	22 993	12301	20 522	9650
Droguerie-, Apotheker- und Farbwaaren . .	12 850 801	257833	14 126 038	230027	7 964 484	366582	7 430 441	339953
Davon [1]):								
Schwefeläther, Collodium .	55	4	8	1	8 884	711	4 973	373
Aetherische Oele	4 161	5938	3 644	5435	3 511	3862	2 871	2871
Blei-, Farben- u. Pastellstifte	1 148	272	859	193	13 489	4098	13 321	4662
Lacke, Lackfirnisse . . .	8 461	1354	9 127	1825	15 110	2418	12 939	2070
Maler- u. Waschfarben, Tusche	1 349	142	1 335	140	27 253	3270	22 989	2759
Ultramarin	611	40	491	33	43 100	2284	41 202	2184
Zündhölzer, Zündkerzchen .	3 195	160	5 427	271	18 198	764	21 166	889
Kaliblutlaugensalz	82	11	467	54	6 567	887	4 693	563
Cyankalium	30	6	19	4	16 453	3291	19 065	3908
Natronblutlaugensalz . . .	239	22	441	41	4 391	430	3 384	332
Oxalsäure, oxalsaures Kali .	156	9	870	52	23 987	1271	23 539	1342
Aetzkali	1 328	40	1 652	69	100 057	4002	85 293	2985

1) Besonders angeführt sind hier die Waaren, deren Ein- oder Ausfuhrwerth mindestens 500 000 Mark Werth entsprechen.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Aetznatron	12 672	253	5 795	104	38 845	855	50 752	939
Alaun; Thonerde	1 419	16	1 522	16	254 855	2294	227 647	1935
Buchdrucker-, Kupferdruckerschwärze	368	37	360	40	13 011	1691	12 460	1246
Chlorkalk	3 235	36	1 541	17	174 228	1829	168 136	1765
Farbholzextracte	35 366	2652	41 601	3120	14 010	1107	11 785	931
Gelatine, Cylinderlack	759	175	935	215	7 548	1887	7 113	1778
Leim	33 106	2251	34 391	2339	58 230	4367	48 440	4021
Russ	7 111	613	6 991	608	15 916	637	13 767	620
Sprengstoffe	223	26	360	42	32 485	3801	31 348	3668
Zündwaaren	944	76	778	62	14 556	1674	11 460	1318
Natron, doppelkohlensaures	1 900	21	2 231	25	8 786	220	9 848	246
Soda, calcinirte	5 145	49	5 242	47	405 661	3854	371 063	3340
Potasche	17 368	521	14 860	416	119 168	3575	134 559	3229
Soda, krystallisirte	920	5	2 177	12	17 046	102	19 416	107
Albumin	2 439	1073	2 610	1253	2 082	500	1 175	282
Alizarin	376	39	392	43	95 869	11312	93 205	16874
Alkaloide	361	2412	342	2736	424	4240	403	4030
Ammoniak, kohlens. u. salzs., Salmiakgeist	14 086	845	15 781	868	27 810	1391	27 954	1258
Ammoniak, schwefelsaures	288 676	5774	302 536	5143	15 534	311	40 825	694
Anilinöl, Anilinsalze	11 129	1057	7 285	801	122 754	11662	123 603	13596
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	10 212	3370	10 286	3754	227 046	74925	197 123	71950
Anthracen	43 652	1746	80 268	3211	2	0	53	2
Antipyrin	53	69	14	38	223	379	170	680
Arsenik, weisser	5 250	210	1 789	73	7 764	357	9 658	406
Arsenverbindungen	322	18	75	4	9 257	546	6 942	375
Barytsalze	591	15	818	20	22 742	682	23 365	701
Chlorbaryum	23 169	255	23 770	261	24 222	266	30 589	336
Berlinerblau	963	58	774	39	6 683	1203	6 035	1026
Bleiweiss	7 032	253	8 223	263	163 597	6544	164 733	5601
Bleizucker, Bleiessig	712	30	1 294	58	14 035	533	11 189	459
Borax, Borsäure	25 702	874	25 096	791	28 755	1150	20 093	743
Brechweinstein u. dgl.	5 081	635	3 943	493	5 876	852	4 003	580
Brom	2	1	—	—	1 086	407	951	357
Bromkalium	55	19	67	22	2 608	1095	3 103	1272
Calciumcarbid	63 740	2103	—	—	6 363	216	—	—
Chinarinde	39 231	3531	35 366	2476	1 014	254	943	236
Chinin	140	532	36	119	2 109	8014	2 009	6630
Chlorkalium	4 430	64	4 215	59	1 010 450	14550	962 358	13473
Chlormagnesium	293	1	521	2	142 380	548	142 363	569
Chlorsaures Kali	12 971	817	13 270	876	6 804	442	8 107	551
Chromsaures Kali	5 097	296	6 862	439	6 594	382	6 888	441
Chromsaures Natron	4 088	172	3 284	148	20 640	867	21 395	963
Citronensäure	2 907	532	1 683	378	1 193	308	1 180	280
Dividivi	85 216	1619	71 404	1357	16 954	339	11 712	234
Eisenalaun, Eisenbeizen	7 766	78	8 823	88	4 716	47	6 986	70
Blauholz	287 347	3304	283 389	3401	66 478	831	75 456	981
Galläpfel	24 976	2978	28 691	3045	1 978	249	943	107
Gerbsäure	587	26	685	27	6 268	1504	5 767	1269
Quebrachoholzextract	65 941	1649	229 343	5734	58 553	1757	64 253	1928
Andere Gerbstoffextracte	223 648	5591			19 173	575		
Glycerin, gereinigtes	19 046	1809	12 936	1229	46 309	4538	56 835	5570
„ rohes	91 318	6849	82 685	4961	981	74	2 247	135
Goldpräparate	1,84	72	1,25	40	58,99	2301	60,57	2362

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Gummi arabicum	35 481	3279	31 512	2982	11 418	1233	8 936	965
Holzgeist	30 922	2783	26 241	2021	7 364	773	8 207	755
Indigo	11 078	8309	10 362	8290	13 643	7845	9 180	7574
Jod	1 913	4496	2 156	5067	264	647	261	639
Jodkalium	89	111	164	205	1 448	3620	1 352	3380
Kali und Kalimagnesia, schwefelsaure	5 334	64	9 985	110	328 448	4631	271 048	3388
Kalk, holzessigsaurer	141 905	2200	116 058	1683	2 615	41	14 506	210
Campher	10 686	2672	10 711	1928	3 562	1140	4 578	1145
Carbolsäure	39 681	1825	40 434	1779	28 503	1482	17 432	872
Catechu	72 371	2388	64 872	2076	11 785	412	11 401	388
Knochenkohle	68 151	682	61 430	491	31 297	407	29 780	417
Knochenmehl	259 852	2599	267 577	2408	109 653	1206	129 515	1295
Knoppern u. dgl.	133 243	2945	121 458	2668	12 934	310	6 827	164
Kohlensäure	189	3	549	11	36 184	651	30 051	601
Kupferfarben	436	61	371	48	4 547	537	4 762	514
Lackfarben	29	7	89	22	9 562	669	9 394	658
Manganpräparate	1 439	130	461	41	7 280	837	7 815	899
Mennige	7 745	263	4 881	144	70 759	2477	78 791	2403
Mineralwasser	86 254	2415	73 070	2046	391 883	7838	375 836	7517
Myrobalanen	99 452	1193	108 849	1306	12 803	179	7 849	110
Natron, schwefelsaur.	75 603	227	78 238	235	381 777	1145	322 507	968
„ schwefligsaur.	2 132	21	1 244	12	54 954	550	50 199	502
Phosphor	3 767	1224	2 647	1006	1 249	437	882	353
Quebrachoholz	802 985	4015	1 135 067	6234	11 787	71	11 025	72
Salicylsäure	30	8	55	15	4 519	1491	4 595	1379
Chilesalpeter	5 269 437	77724	4 250 540	61633	139 097	2295	128 838	2126
Kalisalpeter	17 850	652	18 953	692	151 460	5528	109 686	4004
Salpetersäure	13 418	309	5 959	137	13 538	311	11 311	260
Salzsäure	33 244	150	34 212	154	130 370	587	133 933	603
Schiesspulver	79	11	45	6	26 517	7955	24 921	5233
Schwefel	311 959	2808	302 694	3027	6 203	62	6 522	72
Schwefelsäure	125 402	752	90 150	496	373 270	2240	352 415	1938
Silbersalze	20	120	—	—	119	714	—	—
Steinkohlentheeröle, leichte	52 915	1217	59 146	1656	27 548	826	16 112	451
Süssstoffe, künstliche	97	184	—	—	441	926	—	—
Sumach	57 739	1044	62 915	997	2 289	46	4 984	89
Superphosphat	868 768	5647	1 101 040	5725	790 595	5732	728 474	4517
Terpentinöl	239 501	16377	260 368	12600	13 829	967	14 235	710
Vitriol, blauer	13 839	609	19 466	662	31 298	1408	16 032	545
Weinhefe	62 597	1815	50 102	1453	241	7	451	13
Weinstein	20 316	1727	21 998	1870	5 022	753	4 215	632
Weinsäure	1 302	281	726	160	14 085	3042	14 425	3174
Zinkasche	42 123	1938	36 525	1461	151 606	7580	186 741	7096
Lithopon	133	3			43 285	1169		
Zinnober, rother	88	46	108	50	1 866	1008	2 095	1006
Farbstoffe u. dgl., nicht bes. genannt	13 471	1010	17 437	1308	57 209	11156	50 394	9827
Erzeugnisse, rohe, nicht bes. genannt	93 195	7922	80 787	6867	34 355	5153	28 373	4256
Chemische Fabrikate, nicht bes. genannt	66 256	9938	68 941	10341	224 198	44840	201 402	40280
Eisen und Eisenwaaren	8 398 392	107544	5 238 075	68209	15 098 866	424437	16 262 234	365141
Besonders:								
Roheisen	6 126 518	39935	3 845 607	19616	1 820 907	12091	1 873 751	10136

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Erden, Erze, edle Metalle	73 568 701	499691	61 517 412	511169	56 897 691	237181	54 822 013	319454
Besonders:								
Abraumsalze	1 823	5	169	0	3 678 275	7908	3 708 292	7046
Roman-, Portland-Cement	625 155	1210	534 755	1271	5 286 768	19825	4 977 800	18667
Kalk, Aetzkalk, Mörtel	2 299 120	3219	2 423 973	5333	849 154	1528	848 918	1528
Phosphat	4 074 571	17317	2 709 881	10840	25 043	160	50 997	306
Kaolin, Feldspath, Thon	2 352 329	10036	2 081 860	8351	1 434 061	2916	1 290 815	2605
Kryolith	12 674	887	10 364	725	3 122	212	2 611	178
Magnesia	117 331	587	92 085	460	31 188	156	21 300	107
Schwerspath	23 794	83	18 893	66	465 000	1628	410 918	1438
Bleierze	616 343	12004	628 171	9906	17 027	285	17 977	210
Chromerz	149 146	1312	58 473	453	1 122	10	503	4
Eisenerze	41 653 722	70248	35 165 772	54484	31 198 776	10596	29 337 336	8615
Gold- und Platinaerze	1 481	5206	5 490	5387	51	41	174	338
Kobalt- und Nickelerze	134 686	1286	64 329	614	85	4	151	8
Kupfererze	41 866	2718	19 102	1269	336 560	5798	223 654	662
Manganerze	1 968 252	9063	1 307 105	5263	70 404	421	48 096	293
Schlacken von Erzen	8 927 635	15766	6 851 175	10535	255 649	424	299 313	420
Schwefelkies	4 377 322	15044	3 768 168	8738	169 849	329	192 195	375
Silbererze	74 492	5690	69 319	5089	—	—	12	1
Thomasschlacken	683 054	1902	883 742	1950	1 993 818	6231	1 875 979	5587
Zinkerze	578 801	5816	480 500	3604	251 919	2267	304 079	2281
Erze, nicht bes. genannt	35 615	2671	22 767	1708	1 901	143	210	16
Gold, gemünzt	507,69	127481	603,55	151117	485,94	122194	829,92	208244
„ roh	515,39	143794	629,37	175091	48,50	13551	48,51	13525
Pagament, Bruchgold, Bruchsilber	444,63	14895	547,93	18082	0,69	23	0,20	7
Silber, gemünzt	334,48	2425	401,32	2861	83,22	912	469,32	3931
„ roh	899,30	7284	1047,70	8303	2940,39	23964	3487,33	27811
Flachs u. dgl.	2 336 322	93055	2 742 074	94818	581 747	23387	543 154	20287
Getreide und andere Erzeugnisse des Landbaues	66 456 605	857320	71 721 641	932080	8 274 244	122331	7 768 678	119429
Glas und Glaswaaren	141 709	10495	141 437	10420	1 218 855	42596	1 124 272	39057
Haare	162 730	57179	152 228	50910	54 791	34225	50 419	28373
Häute und Felle	1 193 018	187610	1 367 754	184593	523 359	98317	461 742	83163
Holz u. andere Schnitzstoffe	53 293 286	368953	53 013 042	387771	5 626 462	120747	6 074 987	114250
Hopfen	30 715	8663	23 855	9423	76 978	17053	74 276	27135
Instrumente, Maschinen	1 504 385	81495	1 011 550	60750	2 832 450	250455	2 322 946	217790
Kautschuk und Guttapercha	151 765	90517	116 266	67797	104 082	77289	68 574	53976
Kleider und Leibwäsche	4 174	11838	3 670	10299	103 187	141903	95 973	107379
Metalle	849 520	132080	875 792	101889	593 759	127240	549 370	98060
Darunter:								
Aluminium	9 220	1798	11 039	2328	2 301	449	1 246	262
Antimon, metallisches	14 860	1129	17 288	1176	665	51	896	62
Arsen, metallisches	—	—	—	—	168	20	221	22
Kupfer, rohes	700 914	104033	732 905	78846	70 614	10395	69 716	7542
Scheidemünzen, Bruchkupfer	49 922	7013	47 196	4614	52 168	7219	36 356	3571
Messing und Tombak	20 960	2226	17 326	1365	50 589	5416	56 367	4477
Nickelmetall	13 912	3339	14 669	3447	2 950	708	2 033	478
Quecksilber	5 719	2802	5 603	2381	231	116	973	423
Kurze Waaren	8 939	46809	8 286	43800	358 466	141568	334 696	126478
Leder und Lederwaaren	116 264	60196	130 826	61158	198 572	166058	173 455	148117

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Leinengarn, Leinwand	231010	31351	254942	31805	148619	26737	128436	22804
Literarische und Kunstgegenstände	57744	44449	53533	41587	183544	139207	180303	135323
Material-, Konditorwaaren u. dgl.	13959626	691315	13742736	693733	17495936	369921	17958692	374843
Darunter:								
Bier	751916	9540	689645	8758	966812	19594	910991	18290
Branntwein	124209	10025	261773	12728	372706	11464	382018	12114
Hefe (ausser Weinhefe) . .	126	13	138	14	8741	699	8802	748
Essig, Essigsäure in Fässern	1805	39	1685	35	25283	935	27619	1050
„ in Flaschen	87	9	25	2	22490	1709	19891	1989
Wein und Most in Fässern .	594689	34012	567997	32014	134039	9236	130640	9018
Schaumwein	27891	6275	26779	6025	18277	2065	18011	2035
Wein, ausser Schaumwein .	6697	1113	6691	1108	79834	10616	79651	10984
Zucker	11266	402	10980	382	9393067	203559	10325208	212357
Oel, anderweit nicht genannt, und Fette	7630243	200338	7733010	196785	1758728	34233	1555193	32116
Papier und Pappwaaren	427067	15379	431650	14586	1837503	97293	1828025	95915
Pelzwerke	7891	2322	7630	2310	5715	4797	4256	3978
Petroleum	10763581	97309	10569041	80173	155778	1857	140281	1341
Darunter:								
Braunkohlentheer- u. Schieferöle	930	9	756	8	88	1	23	0
Petroleum, roh	57853	460	103914	914	54	1	24	0
„ raffinirt	8971750	72794	8896747	60744	10825	127	12726	137
Petroleumdestillate . . .	81085	1082	56239	326	36656	669	41090	399
Schmieröle, mineralische . .	1066243	17593	970280	15039	11982	204	13436	215
Seide und Seidenwaaren	71284	200588	66758	165646	68968	181247	64058	158778
Seife und Parfümerien .	21221	2412	13491	1924	84430	16668	75155	14157
Steine und Steinwaaren	11923023	46259	10939041	37843	6430178	35224	6026930	27935
Kohlen u. dgl.	154369437	157939	147238976	132941	165168761	233551	164825143	206292
Darunter:								
Braunkohlen	86167511	60317	84501493	55771	209245	146	221547	146
Koks	4625767	10351	3325785	6710	21379849	45962	21331789	40791
Steinkohlen	62204885	85401	58203322	68950	139431737	180185	139892226	159702
Torf	113584	98	119547	102	90889	86	88650	80
Torfstreu	379475	607	466435	746	34610	69	36849	88
Press- und Torfkohlen . .	878215	1165	622394	662	4022431	7103	3254082	5485
Theer; Pech; Harze; Asphalt	2639560	35913	2443798	38159	932855	11503	852860	9872
Thiere und thierische Producte	1823011	175697	1707825	143428	112138	13607	96711	8334
Thonwaaren	2308757	9506	2383183	8244	4647769	64090	4749556	59661
Vieh	1574122	152252	1493329	150919	133205	17291	164802	18259
	Stück		Stück		Stück		Stück	
Wachstuch, Wachsmusselin, Wachstafft	5321	1004	5036	936	9207	1645	8336	1427
Wolle u. Wollenwaaren	2441417	559640	2343519	412655	773029	359315	748114	311614
Zink und Zinkwaaren .	239744	12094	243773	10052	667393	37672	677081	31224
Zinn und Zinnwaaren .	123581	30796	147165	21602	25833	9118	22451	5826

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.