

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II
L. inw.

3619

HEUSLER'S HANDBÜCHER
FÜR CHEMIE, METALLE UND GEWERBE



FR. HEUSLER
CHEMISCHE TECHNOLOGIE

BT

VERLAG VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000294372

TEUBNERS HANDBÜCHER FÜR HANDEL UND GEWERBE

HERAUSGEGEBEN VON

PRÄSIDENT VAN DER BORGHT-BERLIN, PROF. DR. SCHUMACHER-BONN
UND REGIERUNGSRAT DR. STEGEMANN-BRAUNSCHWEIG

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VON

DR. FR. HEUSLER

GESCHÄFTSFÜHRER DER ISABELLENHÜTTE G. m. b. H. IN DILLENBURG

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN

EG



Fr. A. e. 170

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

II 3619

Vorwort.

Als vor nahezu 2 Jahren die Aufforderung an mich erging, ein Lehrbuch der chemischen Technologie für Kaufleute zu schreiben, war ich bereits einige Zeit meiner früheren Lehrtätigkeit an der Universität Bonn durch meine Stellung bei der Isabellenhütte in Dillenburg entrückt. Trotzdem habe ich geglaubt mich in den Dienst der Sache stellen zu sollen, weil mir als Industriellem die Wichtigkeit der kaufmännischen Tätigkeit in dem heutigen Wirtschaftsleben vielleicht besser bekannt war als manchem anderen Technologen und weil die von der üblichen abweichende Darstellung der chemischen Technologie, welche ich meinen Bonner Vorlesungen zugrunde gelegt hatte, mir besonders geeignet zu sein schien, auch dem Nichtchemiker einen Überblick über dieses Gebiet und einen Einblick in den inneren Zusammenhang der verschiedenen chemischen Industrien zu verschaffen.

Für die Art der Darstellung war in erster Linie die Frage maßgebend, ob chemische Formeln benutzt werden sollen oder nicht. Ich habe diese Frage mit Wichelhaus¹⁾ bejaht. Ohne Zweifel gewinnt durch chemische Formeln für denjenigen, welcher auch nur die einfachsten Grundlagen der chemischen Formelsprache kennt — und dies sind zahlreiche Schüler von Realschulen, Handelsschulen und Handelshochschulen —, die Darstellung an Klarheit. Und der Nutzen, welchen die mit der chemischen Formelsprache vertrauten Leser nunmehr aus dem Buche ziehen können, überwiegt weitaus die Nachteile, welche daraus entstehen können, daß einzelne Leser die relativ wenigen Formeln nicht verstehen. Man würde den Bildungsgrad des deutschen Kaufmanns zu niedrig einschätzen, wenn man ihm nicht zutrauen sollte, soweit in die chemische Denkweise einzudringen, als das Verständnis des Buches erfordert.

1) Populäre Vorlesungen über chemische Technologie, Berlin 1902.

Diese Kenntnisse der Grundlagen der reinen Chemie soll das in derselben Sammlung erscheinende Lehrbuch der Chemie von Prof. A. Partheil dem Leser verschaffen. Eine Ergänzung nach anderer Richtung bildet das in Vorbereitung befindliche Werk von Geh. Regierungsrat G. Müller über die chemische Industrie.

Dillenburg, im Dezember 1904.

Dr. Fr. Heusler.

Inhaltsverzeichnis.

Anorganisch-Chemische Technologie.

	Seite
I. Chemische Technologie der Metalloide	2
A. Chemische Technologie des Wassers	2
Allgemeines. Grundwasser. Wasserversorgung der Städte, Ozonwasserwerke. Chemische Wasserreinigung. Destilliertes Wasser. Mineralwasserfabrikation. Kunsteis. Abwasserbeseitigung.	
B. Schwefelsäure und verwandte anorganische Großindustrien	9
Übersichtstabelle	10
1. Schwefel	10
2. Schwefligsäureanhydrid	13
Pyrit und andere Schwefelmetalle. Röstöfen. Fabrikation der flüssigen schwefligen Säure.	
3. Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid (rauchende Schwefelsäure)	18
Bleikammerprozeß. Konzentration der Kammersäure. Kontaktverfahren. Statistik.	
4. Kochsalz, Sulfat und Salzsäure	25
Kochsalzgewinnung. Gewinnung von Sulfat und Salzsäure im Sulfatofen. Desgl. nach Hargreaves.	
5. Soda und Ätznatron	29
Sodafabrikation nach Leblanc. Chanceprozeß zur Beseitigung der Sodarückstände. Solvays Ammoniak soda. Statistik. Ätznatron aus Soda.	
6. Chlor aus Salzsäure, Chlorkalk und chlorsaure Salze	33
Weldonprozeß der Chlorgewinnung. Deaconprozeß der Chlorgewinnung. Unterchlorigsaures Natron und Chlorkalk. Chlorsaures Kali.	
7. Staßfurter Kalisalzindustrie	37
Geologisches und Historisches. Chlorkaliumfabrikation. Brom. Magnesia aus Chlormagnesiumendlaugen. Kaliumsulfat und Pottasche nach dem Leblancverfahren.	
8. Elektrochemische Prozesse der Kochsalz- und Chlorkaliumzerlegung	42
Grundbegriffe der Elektrolyse. Hypochlorit. Chlorsaures Kali und Natron. Perchlorat. Diaphragmenprozesse zur Gewinnung von Chlor, Alkali und Wasserstoff. Griesheimer Verfahren. Glockenverfahren. Quecksilberverfahren. Ackerprozeß.	
9. Salpetersäure und salpetersaure Salze	54
Chilisalpeter. (Kali-) Salpeter. Salpetersäure. (Natrium-) Nitrit.	
10. Phosphorit, Superphosphat, Phosphor.	56
Phosphorit. Superphosphat. Übersicht und Statistik der übrigen künstlichen Düngemittel (Kalkstickstoff). Gelber und roter Phosphor. Zündholzfabrikation.	

	Seite
C. Borsäure und Borax	61
D. Die Abkömmlinge der Kieselsäure	62
1. Übersicht der Salze der Kieselsäure	
2. Kieselsäure	63
Vorkommen als Bergkristall, Quarzit, Quarzsand, Achat, Feuerstein, Infusorienerde. Quarzglas.	
3. Wasserglas	64
4. Glas	65
Zusammensetzung und Rohmaterialien. Glashafen. Wannenofen. Schmelzprozeß. Verarbeitung des geschmolzenen Glases. Spezialgläser für Thermometer, optische Instrumente und chemische Apparate. Verbundglas.	
5. Tonwarenindustrien	71
Geologisches über die Entstehung der Tonlager. Reine Tonsubstanz. Herabsetzung des Schmelzpunkts derselben durch Beimengungen. Seegerkegel.	
Einteilung der Tonwaren	72
Ziegelwaren. Hofmannscher Ringofen. Feuerfeste Tonwaren. Steingut und Porzellan. Porzellanofen. Glasieren der Biskuitware. Dekoration. Schmelzfarben. Unterglasurfarben. Lüster.	
6. Cement	80
Mörtel (Mauerspeise). Hydraulische Mörtel. Portlandcement. Eisenportlandcement. Puzzuolane. Romancement.	
7. Ultramarin	82
II. Chemische Metallurgie	83
A. Eisen	84
1. Die Eisenerze	84
Pyritabbrand. Roteisenstein. Magneteisenstein. Brauneisenstein. Spateisenstein. Rösten des Spateisensteins.	
2. Die Roheisengewinnung im Hochofen	85
Kalk. Brennstoff und Luftbedarf des Hochofens. Bau desselben. Chemische Vorgänge. Erzeugnisse. Verwendung der Hochofengase zur Erhitzung der Gebläseluft, zur Heizung von Dampfkesseln und zum Betrieb von Gasmotoren. Hochofenschlacke. Zusammensetzung der verschiedenen Roheisensorten. Verwertung des grauen Roheisens in der Eisengießerei.	
3. Schmiedbares Eisen	91
Allgemeines über Zusammensetzung, Eigenschaften und Herstellungsverfahren.	
a) Schweißisen, Puddelprozeß	92
Der Puddelofen und sein Betrieb. Das Schweißen der Rohschienen.	
b) Die Konverterprozesse	94
Die ursprüngliche Erfindung Bessemers. Entphosphorung in der Birne nach Thomas und Gilchrist. Betrieb der Birne.	
c) Der Martinprozeß	97
Die Grundlagen des Verfahrens. Der Martinofen. Eisenlegierungen.	
d) Das Tiegelflußeisen	98
e) Das Cementieren	98
f) Das Tempern	99
4. Statistisches	100
B. Kupfer	102
Vorkommen. Der trockene Weg der Kupfergewinnung. Kupfer-	

stein. Schwarzkupfer. Raffinadkupfer. Elektrolytkupfer. Kupfer- vitriol. Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege. Auslaugung durch Eisensalzlösungen. Chlorierende Röstung.	
C. Blei	109
Silbergehalt des Bleiglanzes. Werkblei. Zinkentsilberung. Pattinson- verfahren. Abtreiben des silberhaltigen Reichbleis auf Blicksilber.	
D. Silber und Gold	112
Vorkommen. Verarbeitung des Blicksilbers. Älteres chemisches und neueres elektrochemisches Scheideverfahren. Extraktion der Silbererze mit Quecksilber; mit Hyposulfit nach Patera-Russel. Extraktion des Goldes mit Chlorgas; mit Cyankalium.	
E. Platin	115
F. Zink	115
Statistisches betreffend Kupfer, Blei, Silber und Gold .	116
G. Quecksilber	118
H. Zinn	119
J. Nickel und Kobalt	120
K. Arsen und Arsenikalien	122
L. Antimon	123
M. Aluminium	124
N. Natrium	126
O. Metall-Legierungen	127
Legierungen von Kupfer mit Zinn, Zink, Aluminium, Nickel, Mangan. Gold- und Silberlegierungen. Amalgame. Zinn-, Blei- und Zinklegierungen. Weich- und Hartlot.	
Oberflächenveredelung der Metalle und Legierungen	131

Organisch-Chemische Technologie.

III. Chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer Destillations- produkte	132
Übersicht	
A. Vorkommen und Herstellung der Brennstoffe	133
1. In der Natur vorkommende feste Brennstoffe	133
Holz. Torf. Braunkohle und Steinkohle. Entstehung der Kohlenlager. Charakteristik der verschiedenen Sorten. Statistik der Kohlenproduktion	137
Heizwertbestimmung mit Hilfe des Kalorimeters	139
2. Die Herstellung künstlicher Brennstoffe durch trockene Destillation natürlich vorkommender fester Brennstoffe	140
a) Trockene Destillation des Holzes	140
b) Trockene Destillation der Steinkohle.	142
Leuchtgasfabrikation	142
Kokerei	146
Koksöfen mit und ohne Gewinnung der Nebenprodukte. Schwefelsaures Ammoniak. Rohbenzol.	
3. Generatorgas und Wassergas	152
4. Wasserstoff und Sauerstoff	156
B. Die industriellen Feuerungsanlagen	158
Allgemeine Grundsätze. Feuerungsanlagen für feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe. Chemische Überwachung der Feuerungs- anlagen.	

C. Die flüssigen Destillationsprodukte von Holz, Braunkohlen und Steinkohlen, sowie das Erdöl als Rohstoffe der chemischen Industrie	165
1. Holzteer und Rohessig	165
Methylalkohol und Aceton. Graukalk. Natriumacetat. Essigsäure. Eisessig. Formaldehyd.	
2. Braunkohlenteer, Schieferteer, Erdwachs	166
Schwelbetrieb. Teerdestillation. Mischen der Öle. Ausfrieren und Reinigen des Paraffins. Kerzenfabrikation.	
3. Die Erdölindustrie	171
Vorkommen und Entstehung des Erdöls. Destillation und Reinigung der Destillate. Erdgas (Naturgas).	
4. Steinkohlenteer	177
Geschichtliches. Eigenschaften und Zusammensetzung. Verwendung des Steinkohlenteers ohne Destillation. Destillation. Teerblase.	
a) Leichtöl	183
Pyridin. Benzol. Toluol. Xylol. Cumol.	
b) und c) Mittelöl und Schweröl	185
Phenol (Karbolsäure). Kresol. Naphtalin.	
d) Anthracenöl	186
e) Verwendung des Pechs	187
f) Quantitative Zusammensetzung des Steinkohlenteers	187
5. Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation	188
Beschreibung der typischen Operationen	
des Nitrierens an dem Beispiel des Nitrobenzols	189
des Amidierens an dem Beispiel des Anilins	190
des Methylierens an dem Beispiel des Dimetylanilins	190
des Sulfierens an dem Beispiel der Naphtalinsulfosäure	191
des Ersatzes der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe an dem Beispiel des Naphtols	192
Benzidin aus Nitrobenzol. Benzaldehyd und Benzoesäure aus Toluol. Pikrinsäure und Salicylsäure aus Phenol. Phtalsäureanhydrid aus Naphtalin. Anthrachinon aus Anthracen.	
6. Die Teerfarbstoffe	198
Historisches. Entwicklungsbedingungen für diese Industrie in Deutschland.	
a) Nitrofarbstoffe	200
b) Azofarbstoffe	200
c) Triphenylmethanfarbstoffe	203
d) Anthrachinonfarbstoffe	207
e) Diphenylamin-, Thiodiphenylamin-, Phenazin- und Phenoxazinfarbstoffe	209
Übersichtstabellen. Schwefelfarbstoffe. Anilinschwarz.	
f) Indigo	211
Arzneimittel, Riechstoffe u. dergl. aus Steinkohlenteer	215
IV. Chemische Technologie der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe	215
A. Die pflanzlichen Rohstoffe	216
Allgemeine Übersicht	
1. Die Kohlenhydrate	218
Chemisches System der Kohlenhydrate	

	Seite
a) Die Abscheidung von Zucker, Stärke und Cellulose aus den Rohstoffen	
α) Zuckerfabrikation	220
Geschichtliches. Kultur und Verarbeitung der Zuckerrüben. Saftgewinnung. Saftreinigung. Melasseentzuckerung nach dem Kalksaccharat- und dem Strontianverfahren. Zuckerrefinerie. Verarbeitung des Zuckerrohrs. Produktionsstatistik.	
β) Stärkefabrikation	231
Stärke aus Kartoffeln. Stärke aus Weizen, Klebermehl. Stärke aus Reis.	
γ) Cellulose (Zellstoff)	235
Geschichtliches betreffend die Papierfabrikation. Holzschliff.	
Chemische Isolierung der Cellulose (Zellstofffabrikation)	238
Natronverfahren. Sulfitverfahren.	
Papierfabrikation	240
b) Industrien, welche auf chemischer Umformung von Rohrzucker, Stärke und Cellulose beruhen	243
Übersicht der chemischen Umformungen.	
α) Technische Gewinnung von Kohlenhydraten durch Hydrolyse von Stärke und Rohrzucker	244
1. Dextrin aus Stärke	244
2. Traubenzucker aus Stärke	245
3. Maltose (Malzzucker) aus Stärke	247
4. Invertzucker aus Rübenzucker	248
β) Gärungsgewerbe	249
Wesen der Gärung. Übersichtstabelle	
1. Bierbrauerei	250
Rohstoffe. Malzbereitung. Brauprozeß. Gärung.	
2. Die Hefe und ihre Reinzucht	258
Die Heferasen. Ihre Unterscheidung und Kultur.	
3. Die Weinbereitung	260
4. Spiritusfabrikation	262
Essiggärung	271
γ) Salpetersäureester der Kohlenhydrate. Nitroglycerin, Nitrocellulose, rauchloses Pulver.	272
Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit. Nitrocellulosen und Celluloid. Darstellung der Schießbaumwolle und der Nitrostärke. Preßkörper aus Schießwolle. Gelatinieren der Schießwolle. Sprenggelatine. Gelatinedynamite. Ballistit und andere Geschützpulver. Sicherheitssprengstoffe.	
δ) Die künstlichen Seiden	280
Herstellung seideglänzender Fäden durch Denitrieren von Nitrocellulose, mit Hilfe von Kupferoxydammoniak und von Cellulosexanthogenat (Viskose). Acetylcellulose.	
ε) Oxydation der Cellulose zu Oxalsäure	284
2. Organische Säuren	285
Weinsäure. Citronensäure. Tannin.	
3. Gerbstoffe (vergl. unter Lederindustrie).	
4. Alkaloide	286

	Seite
5. Pflanzenfarbstoffe	287
Blauholz. Gelbholz. Quercitron. Catechu. Lakmus.	
6. Ätherische Öle	288
Terpentinöl. Essenzenfabrikation. Campher.	
7. Harze	292
Kolophonium. Harzessenz. Kautschuk. Guttapercha. Bernstein.	
8. Pflanzliche Fette und Wachsarten	294
Chemische Zusammensetzung der Fette. Gewinnung pflanzlicher Fette. Übersichtstabelle der pflanzlichen Fette. Trocknende und nicht trocknende fette Öle.	
B. Die tierischen Rohstoffe	
1. Die tierischen Fette	298
Übersichtstabelle der tierischen Fette. Ausschmelzen des Talgs. Knochenextraktion. Verarbeitung der Schafwolle auf Lanolin und Adeps lanae.	
Umwandlungsprodukte der Fette	
a) Seifenfabrikation	301
b) Fabrikation freier Fett- insbesondere Stearinsäure	304
Tabelle von Sarg betreffend Margarine- und Stearinsäurefabrikation. Verseifung durch Kalkmilch, überhitzten Dampf oder Schwefelsäure.	
c) Glycerinfabrikation	307
d) Türkischrotöl	309
e) Verwendung der trocknenden fetten Öle in der Firnisindustrie	309
f) Molkerei	310
Milch. Butter. Käse. Milchzucker.	
2. Knochen	312
Verarbeitung auf Knochenkohle. Knochenmehl. Leim.	
3. Lederindustrie	313
Struktur der tierischen Haut. Übersicht der pflanzlichen Gerbstoffe. Vorbereitung der Häute. Gerbung mittels Lohe oder Quebrachoholz. Ölgerberei. Mineralgerberei.	
4. Die tierischen und pflanzlichen Gespinnstfasern und ihre Veredlung. Färberei und Druckerei	317
Seide und Wolle, sowie die pflanzlichen Gespinnstfasern Baumwolle, Leinen Hanf etc., ihre Gewinnung und Vorbehandlung zum Spinnen und Weben durch Waschen und Bleichen. Mechanische und chemische Färbung. Substantive Farbstoffe und Färbung mit Hilfe von Beizen. Die Druckmaschine und die Methoden des Zeugdrucks.	
V. Anhang. Verschiedene chemische Industrien	326
Die Industrie der anorganischen Farbstoffe	327
Eisenhaltige Farben. Bleihaltige Farben. Kupferhaltige Farben. Zinkfarben. Zinn- und Antimonfarben. Chromfarben.	
Bariumsalze	332
Die sog. seltenen Erden	333
Cyanverbindungen	334
Calciumcarbid und Acetylen	336
Schwefelkohlenstoff	341

Verzeichnis der Abbildungen

Figur	Seite
1. Profil aus der Umgebung von Köln-Brühl am Vorgebirge zur Veranschaulichung des Grundwassers im Rheintal Nach Zeichnung.	3
2. Wasserreinigung nach Dervaux Dammer, Chem. Technologie Bd. I.	6
3 a. Fornelli (Schnitt)	12
3 b. Fornelli (Grundriß) Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	13
4. Destillation des Schwefels Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	12
5 a. Kiesbrenner (Schnitt)	14
5 b. Kiesbrenner (Ansicht) Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	15
6. Malétrascher Plattenofen Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	15
7. Mechanischer Röstofen nach Frasch Zeitschrift für angew. Chemie 1894.	16
8. Kondensation von Schwefligsäureanhydrid. Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	18
9. Bleikammerprozeß der Schwefelsäurefabrikation Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	19
10 a. Gay-Lussacturm	20
10 b. Gloverthurm Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	21
11. Platinkontaktapparat der Badischen Anilin- und Sodafabrik Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft.	24
12 a. Soda-Revolverofen (Ansicht)	30
12 b. Soda-Revolverofen (Schnitt). Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie. Bd. II.	30
13. Chlorkalkapparat der chemischen Fabrik Rhenania Fischer, Chem. Technologie.	36
14. Querprofil durch Neustaßfurt. Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	38
15. Anlage für elektrolytische Soda Zeitschrift für Elektrochemie. Bd. VIII.	50

Figur		Seite
16.	Castner-Kellner-Zelle (Quecksilberverfahren) Ahrens, Lehrbuch der Elektrochemie.	52
17.	Ackerprozeß Zeitschrift für Elektrochemie 1903.	53
18.	Glashafen (a. Ansicht, b. Schnitt) Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	66
19 a.	Wannenofen von Siemens mit Regenerativfeuerung (Querschnitt) . .	66
19 b.	„ „ „ „ „ (Längsschnitt) . .	67
19 c.	„ „ „ „ „ (Grundriß). Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	67
20 a.	Hofmannscher Ringofen (Längsschnitt)	73
20 b.	„ „ (Querschnitt)	73
20 c.	„ „ (Grundriß) Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	74
21.	Rundofen der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin mit überschlagender Flamme (Aufriß und Grundriß)	78
	Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	
22.	Eisenhochofen Dammer, Chem. Technologie. Bd. II.	86
23.	Winderhitzer Dammer, Chem. Technologie. Bd. II.	89
24 a.	Puddelofen (Längsschnitt)	92
24 b.	„ (Grundriß) Dammer, Chem. Technologie. Bd. II.	93
25.	Bessemerbirne Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	95
26.	Roheisenproduktion Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	99
27.	Eisenerzproduktion im Jahre 1902 Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	100
28.	Roheisenproduktion im Jahre 1902 Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	100
29.	Geographische Verteilung der deutschen Roheisenproduktion	101
	Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	
30.	Deutsche Roheisenerzeugung nach Eisensorten.	101
	Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	
31.	Stahlerzeugung Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	102
32 a.	Kupfer-Raffinierofen (Durchschnitt)	104
32 b.	„ „ (Grundriß) Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	105
33.	Anodenplatte. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. I.	106
34.	Einrichtung eines Bades bei der Kupferelektrolyse.	107
	Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. I.	
35 a. b.	Treibofen Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. I.	112

Figur	Seite
36. Kohlenproduktion im Jahre 1902.	138
Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	
37. Verhältnis der Kohलगewinnung in den wichtigsten Staaten seit dem Jahre 1876.	138
Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	
38. Verteilung der bis jetzt bekannten Kohlenfelder der Welt	139
Zeitschrift für angew. Chemie 1904.	
39. Slawischer Meiler.	140
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
40. Gemauerte Meilerstätte	141
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
41. Beschickung der Gasretorten	142
Nach Katalog der Berlin-Anhaltischen-Maschinenbau A.-G	
42. Schillingscher Retortenofen mit Generatorgasfeuerung	143
Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	
43. Coppéescher Koksofen	146
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
44. Kokspressen	147
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
45. Ottoscher Koksofen	148
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
46. Feldmannscher Apparat zur Ammoniakgewinnung	150
Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	
47. Schematische Darstellung eines Schachtofens für Generatorgas	153
Nach Zeichnung.	
48. Wassergasgenerator mit gleichzeitiger Erzeugung von Generatorgas.	154
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
49. Wassergas-Kokegenerator. System Dellwik-Fleischer	157
Nach Katalog der deutschen Wassergasbeleuchtungsgesellschaft m. b. H., Berlin.	
50. Schema einer Feuerungsanlage	158
Nach Zeichnung.	
51. Treppenrost	160
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
52a. b. Forsunka	161
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
53. Gasfeuerungsanlage nach Siemens (Siemens-Martinofen)	162
Schnabel, Allgem. Hüttenkunde.	
54. Arndts kohlen sparende Gaswage „Oekonometer“	164
Nach Prospekt der Maschinenfabrik Wwe. Joh. Schumacher, Köln.	
55. Retorte zum Schwelen der Braunkohlen	167
Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	
56. Wäscheranlage der Fabrik Weban	168
Fischer, Chem. Technologie.	
57. Der Erdöldistrikt bei Baku	171
Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	
58. Erdöldsprudel	172
Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	

Figur		Seite
59.	Teerdestillation Nach Zeichnung des Herrn Ingenieur Opelt.	182
60.	Kolonnenapparat (Glockenkolonne) Nach Zeichnung des Herrn Ingenieur Opelt.	184
61.	Apparatur zum Nitrieren von Benzol Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	189
62a.	Autoklav für direkte Heizung	191
62b.	„ „ Ölbadheizung Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	191
63.	Fuchsinschmelzkessel Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	205
64.	Alizarinschmelzkessel Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	208
65.	Indigofabrik Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	212
66.	Zuckerrübe Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	220
67.	Quirlwaschmaschine. Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	221
68.	Schnitzelmaschine. Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	222
69.	Filterpresse Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	223
70a.	Diffusionsanlage	224
70b.	„ „ Grundriß Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	225
71.	Verdampfapparat mit Tripple-Effekt Medicus, Chem. Technologie.	226
72.	Kohlenfilter (Durchschnitt). Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	229
73.	Kartoffelstärke Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	231
74.	Querschnitt der Kartoffel Fischer, Chem. Technologie.	232
75.	Papyrus Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	236
76.	Kessel für das Natronverfahren Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	238
77.	Schema eines Holländers Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	241
78.	Holländer Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	241
79.	Schema einer Papiermaschine Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	242
80.	Röstofen nach Wagner Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	245
81.	Quellstock nach Neubecker Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	251

Figur		Seite
82.	Keimtrommel der Gallandschen Mälzerei Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	252
83. 84.	Pneumatische Mälzerei nach Saladin Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	253
85.	Malzdarre mit Wendeapparat Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	254
86.	Sudhaus Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	255
87.	Anlage zum Kochen, Sterilisieren und Kühlen der Bierwürze Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	256
88.	Saccharomyces cerevisiae I Zellenform der jungen Bodensatzhefe nach Hansen Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	259
89.	Saccharomyces cerevisiae I mit Ascosporen nach Hansen Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	259
90.	Henze-Dämpfer von Paucksch Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	263
91 a.	Maischbottich (Durchschnitt).	264
91 b.	„ (Ansicht von oben) Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	265
92.	Gärbottich mit Kühler Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	265
93.	Feinspritautomat Nach Zeichnung von Rob. Ilges, Köln-Bayenthal.	267
94.	Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin Fischer, Chem. Technologie.	273
95.	Nitrierzentrifuge Dammer, Chem. Technologie. Bd. V.	276
96.	Vergleichende Darstellung der Leistungen von Militärpulver älterer und moderner Konstruktion Berichte der dtsh. chem. Gesellschaft. XXXVII. Jahrg.	279
97.	Anlage zur Gewinnung ätherischer Öle Gildemeister und Hofmann, Die ätherischen Öle.	289
98.	Camphergewinnung in Japan Gildemeister und Hofmann, Die ätherischen Öle.	291
99.	Ringpresse nach Brinck und Hübner Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	295
100.	Extraktionsapparat von Dombain Fischer, Chem. Technologie.	296
101.	Kessel zum Ausschmelzen des Talgs nach Vohl. Medicus, Chem. Technologie.	300
102.	Verseifungsapparat nach Wilson und Gwynne Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	307
103.	Destillationsapparat von Heckmann Dammer, Chem. Technologie. Bd. III.	308
104 a. b.	Strangfärbemaschine Dammer, Chemische Technologie. Bd. V.	322 323

Figur		Seite
105.	Druckmaschine Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	324
106.	Indigo-Dämpfapparat Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie.	325
107.	Bleiweißkammer Dammer, Chem. Technologie. Bd. IV.	329
108.	Elektrischer Ofen zur Blockcarbidfabrikation. Nach Katalog der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.	337
109.	Horryofen zur Carbidfabrikation. Zeitschrift für Elektrochemie 1903.	338
110.	Singers Apparat zur Schwefelkohlenstofffabrikation Dammer, Chem. Technologie. Bd. I.	342

Einleitung.

Technologie ist die Lehre von den stoffveredelnden Gewerben. Soweit diese Veredelung auf mechanischem Wege erfolgt, also nur die Form des Rohstoffs ändert, ist das betreffende Gewerbe in der mechanischen Technologie zu behandeln. Chemische Umformungen eines Rohstoffs, welche also die Substanz und Zusammensetzung desselben ändern, fallen dagegen unter die chemische Technologie. Natürlich bedienen sich auch diejenigen Gewerbe, welche Rohstoffe chemisch umformen, mechanischer Hilfsmittel; man behandelt deshalb in der chemischen Technologie alle diejenigen stoffveredelnden Gewerbe, welche vorzugsweise eine Substanzänderung von Rohstoffen bezwecken. Und dazu gehören, um einen dem Nichtchemiker leicht unterlaufenden Irrtum von vornherein auszuschalten, nicht bloß die modernen Industriezweige, welche man kurz als chemische Industrien zu bezeichnen pflegt und deren Betriebe z. B. in Deutschland der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie angehören; sondern die verschiedensten historisch ältesten Gewerbe, wie die Metallgewinnung, die Bier- und Weinbereitung, die Glasindustrie, um nur einige Beispiele zu nennen, bewirken auch eine chemische Umwandlung der von ihnen veredelten Rohstoffe.

Was die Anordnung des Stoffs anlangt, so hat dem Verfasser das Ziel vorgeschwebt, dem Leser in erster Linie einen Einblick in den inneren Zusammenhang der verschiedenen chemischen Industriezweige zu verschaffen. Das gelingt nach seiner Überzeugung am leichtesten, wenn man von bestimmten Rohstoffen ausgeht und nacheinander sämtliche Fabrikate bespricht, welche aus diesem Rohstoff auf chemischem Wege erzeugt werden. Auf diese Art wird ein Sprengstoff wie die Nitrocellulose neben dem Papier als gereinigter Cellulose besprochen unbeschadet des verschiedenen Verwendungszwecks beider Produkte. Das Ammoniak, als Destillationsprodukt der Steinkohle, wird in dem Kapitel Brennstoffe besprochen, obschon ein Lehrbuch der reinen Chemie das Ammoniak als anorganische Verbindung in dem Kapitel Stickstoff behandelt. Auf solche Art läßt sich die anorganische chemische Technologie ungezwungen in zwei Hauptgebiete einteilen, die chemische Technologie der Metalloide, handelnd im großen und ganzen die technisch wichtigen Metalloide sowie die von ihnen abgeleiteten Säuren und deren Salze und die chemische Metallurgie, handelnd die Metallgewinnung. Die chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer

Destillationsprodukte, sowie diejenige der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe bilden ähnlich die Hauptteile der organisch-chemischen Technologie. Kleinere, in diese Hauptteile nicht passenden Industrien sind anhangsweise zusammengefaßt.

Anorganisch-chemische Technologie.

I. Chemische Technologie der Metalloide.

A. Chemische Technologie des Wassers.

Das Wasser, dessen Beschaffung in ausreichender Menge und Güte die erste Grundbedingung für die Anlage nicht nur menschlicher Wohnstätten, sondern auch jeder industriellen Anlage bildet, befindet sich in der Natur in einem ewigen Kreisprozeß. Die etwa $\frac{3}{4}$ der Erdoberfläche bedeckenden Ozeane und sonstigen Wasserflächen verdunsten fortgesetzt Wasser. Der auf diese Weise in die Atmosphäre gelangende Wasserdampf verdichtet sich bei sinkender Temperatur zu Wolken und gelangt in Form von Regen und Schnee, zum Teil auch als Tau und Reif zur Erdoberfläche zurück. Die Menge des an den einzelnen Orten fallenden Regens (der Schnee auf Regen umgerechnet) ist sehr verschieden und wechselt auch für denselben Ort in den einzelnen Jahren. Zum Beispiel hat Berlin 57, Clausthal im Harz 143 cm mittlere Regenhöhe, während diese in Deutschland durchschnittlich 67 cm beträgt. Das Regenwasser ist ein verhältnismäßig reines Wasser; immerhin enthält es regelmäßig kleine Mengen Ammoniak (infolge von Fäulnisvorgängen in die Atmosphäre gelangt) und Salpetersäure (zum Teil aus dem Sauerstoff und Stickstoff der Atmosphäre durch elektrische Vorgänge gebildet). Die Ausdünstungen der Steinkohlenfeuerungen beeinflussen die Zusammensetzung des Regenwassers, welches daher in der Nähe großer Städte ziemlich viel Schwefelsäure enthalten kann. Außerdem enthält das Regenwasser die normalen Bestandteile der Luft, darunter insbesondere Kohlensäure gelöst. Dieser Umstand erleichtert es dem Regenwasser beim Eindringen in den Erdboden gewisse Bestandteile desselben aufzulösen. Das Quellwasser enthält deshalb stets Bodenbestandteile in Lösung. Diese gelösten Stoffe sind nach Art und Menge sehr verschieden. Als besonders wichtig und regelmäßig vorkommend ist der Gehalt des Quellwassers an Kalk und Magnesia (gelöst als Bicarbonate) sowie an Kieselsäure zu erwähnen. Aber häufig enthält das Quellwasser auch Eisen (als Bicarbonat) und zwar in größeren Mengen vielfach dann, wenn das Wasser reich an freier Kohlensäure ist (Säuerlinge, natürliche Mineralwasser), welche überhaupt das Wasser reicher an Mineralstoffen macht und es u. a. auch befähigt, aus alkalihaltigen

Silikatgesteinen Natron, Kali oder Lithium aufzunehmen (alkalische Säuerlinge). Wo das Wasser mit Steinsalzlager in Berührung kommt, laugt es diese natürlich aus (Solen).

Zum Verständnis der bei der Wasserversorgung der Städte und industriellen Anlagen in Betracht kommenden Verhältnisse ist es notwendig, den Lauf des Regenwassers noch etwas genauer zu verfolgen. Dieses Wasser wird in erster Linie von dem Erdboden aufgesaugt; insbesondere die Waldungen halten erhebliche Mengen Wasser fest und haben daher in der Wasserwirtschaft eines Landes eine ungemeine Bedeutung; in entwaldeten Gebieten ist die Gefahr von Überschwemmungen größer, der Wasserstand der Bäche und Flüsse im Hochsommer geringer als in waldreichen Gebieten. Von dem übrigen Wasser fließt ein Teil oberirdisch in den nächsten Bach, die Hauptmenge aber versickert im Erdboden bis eine wasserundurchlässige Tonschicht diesem Filtrationsprozeß ein Ende macht. In einem Bach oder Flußtal sind diese Tonschichten gegen die Talsohle geneigt. Das sogenannte Grundwasser fließt also auf dieser

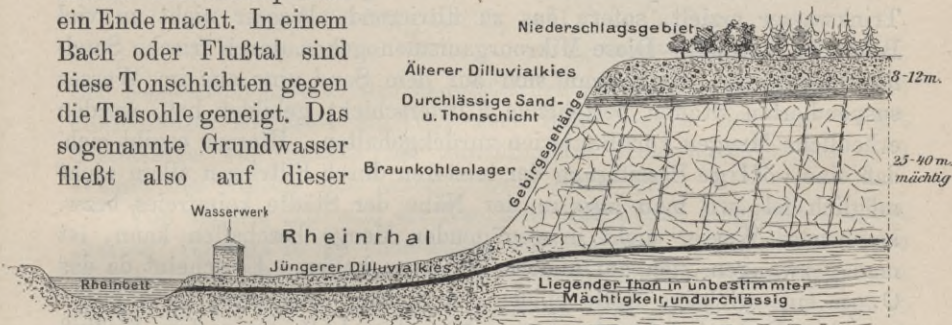


Fig. 1. Profil aus der Umgebung von Köln-Brühl am Vorgebirge zur Veranschaulichung des Grundwassers im Rheintal.

Die schwarze Linie deutet den Lauf des Grundwassers an. Im Rheintale müssen älterer Diluvialkies, Braunkohle und zum Teil liegender Ton als abgeschwemmt angesehen werden.

Tonschicht abwärts und den Lauf des Flusses begleitet ein sogenannter Grundwasserstrom (vergl. das abgebildete Profil). Will man einen Brunnen niederstoßen, so muß man stets bis zum Niveau dieses Grundwassers bohren. Tritt an irgend einer Stelle der Grundwasserstrom zutage, so hat man eine Quelle.

Es soll nun zunächst die Wasserversorgung der Städte besprochen werden, soweit dieselbe durch Wasserleitung erfolgt. Um ein genügendes Reservoir für die letztere zu besitzen, sammelt man entweder Quellwasser, wie dies im größten Umfang in manchen auch für Trinkwasserversorgung dienenden Talsperren geschieht, oder man pumpt Grundwasser in einen Hochbehälter, von dem aus die Stadt versorgt wird; dies gilt z. B. auch für das in obiger Zeichnung ange deutete Wasserwerk, welches Grundwasser aus dem Diluvialkies, nicht Flußwasser pumpt. Sehr viel seltener pumpt man Flußwasser. Das

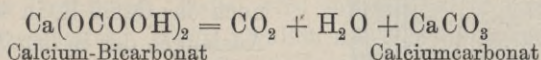
Quellwasser ist meist sofort gebrauchsfähig. Höchstens muß es durch Filtrieren geklärt werden und das geschieht regelmäßig bei größeren Anlagen und bei Verwendung von Grundwasser. In größeren Wasserwerken filtrierte man durch Kiesfilter, welche unten gröbere oben immer feinkörniger werdende Kies- bzw. Sandschichten enthalten. Die im Wasser suspendierten Teile lagern sich auf der obersten Sandschicht ab, welche daher häufiger erneuert werden muß. In ähnlicher Weise wird auch in gewerblichen Anlagen das Gebrauchswasser filtrierte und geklärt. Ist das zu filtrierende Wasser eisenhaltig, so muß es vor der Filtration „gelüftet“ werden, zu welchem Zweck man z. B. das Wasser in dünner Schicht über Kaskaden zu den Filtern fließen läßt. Das als Ferrobicarbonat im Wasser gelöste Eisen wird durch den Sauerstoff der Luft zu Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydiert, das sich als gelbbrauner Niederschlag ausscheidet.

Durch diese Operationen wird im allgemeinen ein brauchbares Trinkwasser erzielt, sofern das zu filtrierende Wasser nicht zu viel Bakterien enthält. Diese Mikroorganismen gehen durch frische Sandfilter hindurch. Erst wenn sich auf dem Sand eine aus im Wasser suspendierten Stoffen bestehende Filterschicht gebildet hat, werden erhebliche Mengen von Bakterien zurückgehalten. Hieraus ergibt sich, daß eine völlige Beseitigung der letzteren durch Filtrieren allein nicht möglich ist; wo man also in der Nähe der Städte keimfreies bzw. keimarmes Wasser nicht in genügender Menge beschaffen kann, ist man gezwungen, sich auf andere Weise zu helfen. Es scheint da das Ozon eine wichtige Rolle spielen zu sollen. Das Ozon O_3 entsteht aus dem Sauerstoff O_2 der atmosphärischen Luft unter dem Einfluß der sogenannten dunklen elektrischen Entladung und stellt eine chemisch besonders wirksame Form des Sauerstoffs dar. Seine Einwirkung auf das Wasser, welches in Röhren herabrieselt, in denen ozonisierte Luft aufsteigt, hat deshalb nicht nur, wie die Lüftung eine Oxydation des etwa gelösten Eisens, sondern auch die Abtötung der pathogenen Bakterien zur Folge; dabei kann auf einfache Weise nachgewiesen werden, ob genügende Mengen Ozon vorhanden sind, indem die aus dem Rohrsystem austretende Luft noch schwach ozonhaltig sein muß. Die erste von Siemens und Halske gebaute größere Anlage dieser Art ist seit kurzer Zeit in Wiesbaden in Betrieb.

Übrigens ist zu bemerken, daß Grundwasser (und ebenso das Wasser größerer Talsperren in entsprechender Tiefe unter der Oberfläche) frei von pathogenen Keimen zu sein pflegt. Wo aber Oberflächenwasser, insbesondere Jauche von Dungstätten von dem Grundwasser nicht fern gehalten werden kann, da finden sich solche Keime. Man hat nun ein einfaches chemisches Mittel, um solcher Art verunreinigtes Wasser zu erkennen, in dem Nachweis von Ammoniak und Salpetersäure. Enthält ein Wasser diese Verunreinigungen, so ist es

verdächtig und die bakteriologische Prüfung wird dann meist einen erheblichen Gehalt an pathogenen Bakterien feststellen.

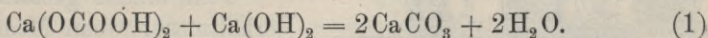
Handelt es sich bei dem Trinkwasser um die Gewinnung klaren und keimfreien Wassers, so treten andere Gesichtspunkte in den Vordergrund bei der Beschaffung von Wasser für die Dampfkesselheizung und für chemische Zwecke. In ersterer Hinsicht ist zu bemerken, daß die festen im Wasser gelösten Bestandteile natürlich in einem Dampfkessel sich im Laufe der Zeit in großen Mengen ansammeln. Man könnte nun diese Stoffe, wenn sie in dem Kesselwasser in konzentrierter Form gelöst blieben, durch zeitweiliges Ablassen des Kessels entfernen. Aber die Hauptmenge der gelösten Stoffe scheidet sich beim Erhitzen des Wassers als unlöslicher Niederschlag aus. Die oben erwähnten Bicarbonate spalten nämlich beim Kochen des Wassers Kohlensäure ab und liefern die unlöslichen Carbonate, welche in Form von Kesselstein sich als Kruste auf dem Boden des Kessels absetzen:



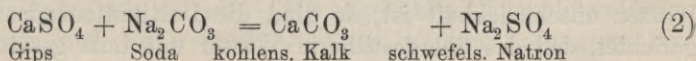
Der Kesselstein besteht also hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia MgCO_3 , aber ihm mengen sich auch Gips, Kieselsäure und andere bei zunehmender Konzentration aus dem Wasser des Kessels sich ausscheidende Stoffe bei.

Von anderer Art sind die Nachteile Kalk- (und Magnesia-)reichen, „harten“ Wassers in der chemischen Industrie und im Haushalt. Beim Waschen z. B. bildet die Seife mit dem Calciumbicarbonat ein in Wasser unlösliches für den Waschprozeß wertloses Salz (vergl. unter Seife), so daß um so mehr Seife aufgewandt werden muß, je härter das Wasser ist. In Gegenden, die hartes Wasser haben, benutzt man im Haushalt Regenwasser zum Waschen, in der Industrie ist man zur chemischen Reinigung des Wassers übergegangen, welche auch bei der Kesselheizung den Vorzug vor allen sogenannten Kesselsteinmitteln verdient. Sie hat den Zweck ein Wasser zu liefern, welches, möglichst frei von gelösten Stoffen, jedenfalls keine unlöslichen Stoffe beim Erhitzen ausscheidet.

Ziemlich verbreitet ist der in der Abbildung dargestellte Apparat von Dervaux; seine Wirkung beruht darauf, daß durch Kalkmilch aus dem löslichen Calciumbicarbonat unlösliches Carbonat erzeugt wird:



Durch die gleichzeitig erfolgende Behandlung mit Soda wird der im Wasser oft in großer Menge vorhandene Gips als kohlensaurer Kalk entfernt; das an dessen Stelle in das Wasser eintretende schwefelsaure Natron ist für den Kessel ziemlich unschädlich, weil es in Wasser leicht löslich ist:



Das zu reinigende Wasser fließt mit regulierbarer Geschwindigkeit in das Gefäß C und von da zum größeren Teil in das mit Kalkmilch beschickte trichterförmige Gefäß S zum kleineren Teil direkt in das Mischrohr E. In dem Kalksättiger S findet der durch die Gleichung (1) ausgedrückte Vorgang statt, vor allem aber sättigt sich das Wasser mit Calciumhydroxyd. Es bildet sich also in S eine dünne Kalkmilch, welche durch das Rohr U in das Mischrohr E fließt und hier mit dem direkt aus C zufließenden Wasser im Sinne von Gleichung (1) reagiert. Neben dem Gefäß C sieht man nun noch das Gefäß R, in welchem durch Auslaugen der in den Trichter Z eingefüllten Soda eine verdünnte Soda-

lösung hergestellt wird. Von dieser Lösung läßt man eine dem Gipsgehalt des Wassers entsprechende Menge durch B in das Mischrohr E laufen, so daß in diesem auch die Reaktion (2) stattfindet. Der Niederschlag, welcher sich in E bildet setzt sich nun, wie aus der Abbildung leicht ersichtlich, bei der langsamen Bewegung des Wassers — dasselbe braucht etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden um den Apparat zu durchströmen — am Boden des Zylinders D ab, welcher überdies das Wasser noch durch ein Filter F filtriert, bevor es durch T dem Dampfkessel bez. den sonstigen Verbrauchsstellen zugeführt wird.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn Meerwasser zur Deckung des Wasserbedarfs verwendet werden muß. Dies ist auf größeren Schiffen der Fall, welche den erheblichen Bedarf an Trink-

und Gebrauchswasser nicht in Fässern mitführen können. Da destilliertes Wasser unschmackhaft ist, so sind die Destillationsapparate so eingerichtet, daß das überdestillierte Wasser mit Luft gesättigt wird.

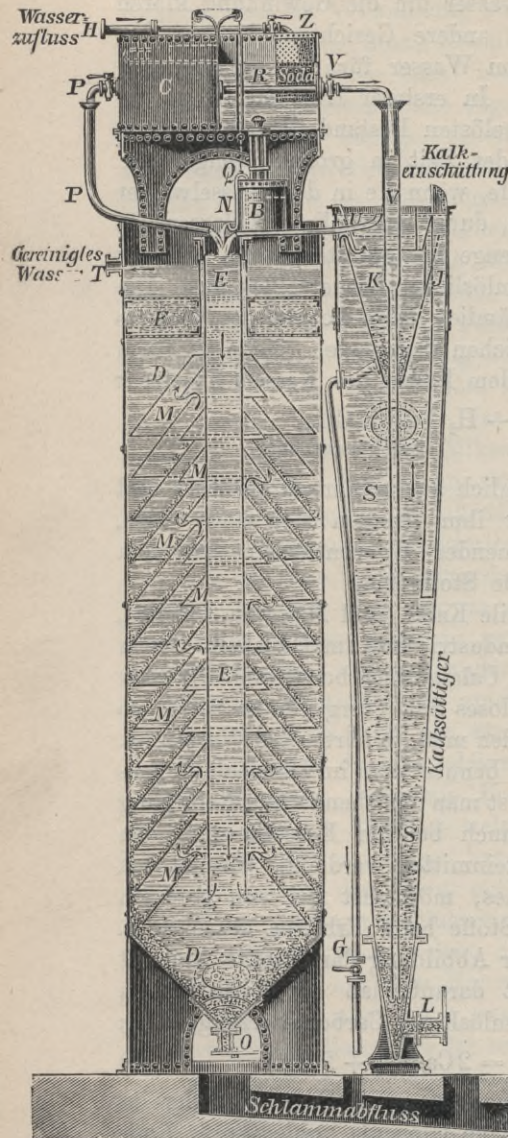


Fig. 2. Wasserreinigung nach Dervaux

Destilliertes Wasser wird ferner für den Bedarf chemischer Laboratorien, zur Darstellung feinerer chemischer Präparate (soweit man dabei mit Regenwasser oder chemisch gereinigtem Wasser nicht auskommen kann) sowie zur Fabrikation von künstlichem Mineralwasser und von Kunsteis in großen Mengen hergestellt.

Was die Mineralwasserfabrikation betrifft, so werden die zahlreich in Deutschland sich vorfindenden Mineralwässer größtenteils so in Flaschen gefüllt, wie die Natur sie liefert; die Quellen liefern oft mehr Kohlensäure als das Wasser gelöst enthält; es ist also in manchen Fällen möglich, gleichzeitig Kohlensäuregas zu gewinnen und entweder in Stahlzylindern zu verflüssigen oder zur Fabrikation von Bicarbonaten u. dergl. zu verwenden. Vielfach aber hat man keinen großen Überfluß an Kohlensäure, fängt dieses Gas dann in Glocken auf und preßt es, der herrschenden Mode folgend, welche ein stark sprudelndes Wasser wünscht, in die mit dem Mineralwasser gefüllten Flaschen unter Druck ein. Dabei wird zuweilen schon eine chemische Operation eingeschaltet. Wenn nämlich das Mineralwasser eisenhaltig ist, lüftet man es vor dem Abfüllen und preßt dann erst die inzwischen in Glocken aufgefangene Kohlensäure ein.

Einen Schritt weiter geht die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer, indem sie gewisse Salze, wie sie als Bestandteile natürlicher Mineralwässer bekannt sind, in destilliertem Wasser oder gutem keimfreien Trinkwasser löst und nunmehr Kohlensäuregas einpreßt. Das letztere wurde früher meist aus Kalkstein und arsenfreier Salzsäure entwickelt oder aus Magnesit und Schwefelsäure; heutzutage aber wird es billiger den flüssige Kohlensäure enthaltenden Bomben entnommen.

Die Fabrikation von Kunsteis aus destilliertem Wasser beruht auf dem Umstand, daß flüssiges Ammoniak NH_3 — an seiner Stelle kann man mit gleichem Erfolg, aber weniger ökonomisch auch flüssige Kohlensäure CO_2 , Schwefeldioxyd SO_2 oder auch flüssige Luft benutzen — den Stoffen, welche den Ammoniakbehälter umgeben, beim Verdunsten Wärme entzieht. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein Gas. Durch Kompressionspumpen kann es aber schon bei Zimmertemperatur zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Hebt man den Druck auf, unter welchem die letztere steht, so verdampft demnach das Ammoniak wieder, indem es die hierzu erforderliche Wärme seiner Umgebung entzieht. Man könnte also den Behälter, in dem das Ammoniak verdampft direkt in Wasser stellen, welches alsdann gefrieren würde. Aber das wäre eine nicht zweckmäßige Fabrikationsmethode. Man umgibt vielmehr den Ammoniakbehälter mit einer Chlorcalciumlösung, welche wesentlich unter dem Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren. So kann man die auf -10° abgekühlte Chlorcalciumlösung abfließen lassen und ein weiteres Quantum warmer Lösung an ihre

Stelle bringen, mit anderen Worten man kann kontinuierlich die unterkühlte Salzlösung erzeugen. In diese kalte Flüssigkeit setzt man dann Blechkarnister, in welchen sich destilliertes Wasser befindet. Dieses gefriert zu durchsichtig klaren Blöcken; gewöhnliches lufthaltiges Wasser würde milchig trübes Eis geben.

Nachdem die Gewinnung von Wasser für die verschiedenen Gebrauchszwecke besprochen wurde, erübrigt es noch die Beseitigung derjenigen Abwässer der Städte bzw. industriellen Anlagen zu besprechen, welche infolge von Verunreinigung nicht direkt in Bäche oder Flüsse entlassen werden können. Es ist dies ein umfangreiches Gebiet, das hier nur in seinen Grundzügen kurz erörtert werden kann.

Es ist zweckmäßig zu beginnen mit denjenigen Abwässern, in welchen an sich unschädliche feste Stoffe suspendiert sind. Solche Abwässer sind trübe und können die Fischerei schädigen; sie werden besonders oft in den Wäschern von Erzbergwerken, Kohlengruben, aber auch bei der Verarbeitung von Lehm, Ton u. dergl. erzeugt. Um die suspendierten Teile abzuschneiden, benutzt man Klärteiche. Deren Wirkung beruht darauf, daß der Querschnitt des strömenden Wassers erheblich gesteigert, die Durchflußgeschwindigkeit verlangsamt wird. Unter solchen Umständen setzen sich die suspendierten Stoffe ab.

Schwieriger ist die Unschädlichmachung der im wesentlichen menschliche Fäkalien enthaltenden Abwässer der Städte. Die menschlichen Fäkalien enthalten wertvolle Düngemittel und zwar in erster Linie Stickstoffverbindungen (Harnstoff, Harnsäure), welche bei der Fäulnis Ammoniak bilden, sodann Phosphate und kleine Mengen von Kalisalzen. Theoretisch hat die jährliche Entleerung von 1000 Menschen einen Düngerwert von ca. 5000 Mark. Entgeht schon in den Dörfern ein großer Teil dieses Düngewertes der Ausnutzung, so ist eine solche erst recht in den Städten erschwert, in denen hygienische Rücksichten die Entfernung der Fäkalien durch Wasserspülung wünschenswert machen. Die rationellste Beseitigung und Verwertung der städtischen Abwässer ist daher zweifellos die Anlage von Rieselfeldern, in welchen nach eventueller Abscheidung fester Sinkstoffe in Klärteichen die Ammoniaksalze und Phosphate völlig für landwirtschaftliche Zwecke ausgenutzt werden. Bekannt sind die mustergültigen Rieselfelder der Stadt Berlin. Aber nicht jede Stadt verfügt über einen für diese Zwecke so günstigen Sandboden wie ihn die Mark Brandenburg bietet. In Städten, welche an großen Flüssen liegen, leitet man daher, um unnütze Kosten zu vermeiden, die Abwässer in die Flüsse. Der Sauerstoffgehalt des Flußwassers bedingt es, daß infolge der „Selbstreinigung“ der Flüsse diese Abwässer bereits wenige Kilometer unterhalb der Stadt, welche sie erzeugt hat, nicht mehr nachweisbar schädlich

sind. Schwieriger sind die Verhältnisse in Städten, die an kleineren Flüssen liegen. Hier scheint dem biologischen System der Abwasserbeseitigung die Zukunft zu gehören. Es beruht auf dem Prinzip, daß die organischen Stoffe des Abwassers von fein verteilten Stoffen wie Koks, Schlacken u. dergl. in Kläranlagen absorbiert und nachher durch Bakterienwirkung zerstört werden.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die Abwässer von Stärke- und Zuckerfabriken, welche auch am besten auf Rieselfeldern und Wiesen verwertet und unschädlich gemacht werden. Über die Abwässer anderer chemischer Fabriken läßt sich Generelles nicht sagen. Säuren wird man in unlösliche Salze (z. B. Schwefelsäure durch Kalkmilch) überführen, zum mindesten aber neutralisieren, bevor man sie weglaufen läßt; vor allem aber ist für schnelle Verdünnung derartiger Abwässer zu sorgen.

Besondere Beachtung verdienen natürlich solche Abwässer, welche wie diejenigen von Krankenhäusern, Schlachthäusern, Gerbereien, Lumpenpapierfabriken unter Umständen Krankheitskeime enthalten können. Diese werden in solchem Falle meist mit Chlorkalk desinfiziert.

B. Schwefelsäure und verwandte anorganische Großindustrien.

Die wichtigsten anorganischen Großindustrien gruppieren sich um die Schwefelsäure, welche ihrerseits aus den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen beziehungsweise der bei deren Abrostung entstehenden schwefeligen Säure gewonnen wird. Indem man Schwefelsäure auf Kochsalz einwirken läßt, erhält man neben Salzsäure in dem Natrium-Sulfat ein Produkt, das zwar einerseits in der Glasindustrie eine wichtige Rolle spielt, andererseits aber nach dem alten Leblancverfahren auch heute noch mit Erfolg in Soda umgewandelt wird. Dieses Produkt wird indes in steigendem Umfang aus Kochsalz, Ammoniak und Kohlensäure nach dem Solvayverfahren dargestellt und die Möglichkeit liegt vor, die Soda, aus welcher früher alles Ätznatron mittels Kalkmilch erzeugt wurde, in Zukunft umgekehrt aus Ätznatron zu gewinnen, welches bereits erfolgreich durch Elektrolyse (neben Chlor bzw. Chlorkalk) von Kochsalzlösung fabriziert wird. Den alten von der Salzsäure ausgehenden Verfahren der Chlorgewinnung ist hiermit eine scharfe Konkurrenz erwachsen. Die umstehende Tabelle gibt über die kurz skizzierten Beziehungen dieser zusammengehörigen Rohprodukte und Fabrikate, denen sich noch die entsprechenden Kalisalze anschließen, einen schematischen Überblick und erinnert zugleich an die Rolle, welche die Schwefelsäure bei der im Anschluß zu besprechenden Fabrikation der Salpetersäure und des Superphosphats spielt.

kommen ersterer Art, welche in Sizilien meist 20—40% Schwefel enthalten, machen eine vorherige Trennung des Schwefels von der Gangart erforderlich. Hierzu benutzt man die niedere bei 114° liegende Schmelztemperatur des Schwefels. Hätte man in Sizilien bezw. den im Inneren gelegenen Schwefelgruben billige Kohlen, so würde man diese bezw. überhitzten Dampf als Wärmequelle benutzen. Bei den tatsächlich bestehenden Verhältnissen aber ist der Schwefel selbst das billigste Heizmaterial und er wird als solches benutzt trotz der Schädigung der Vegetation durch die bei seiner Verbrennung entstehende schweflige Säure. Man errichtet zur Ausschmelzung des Schwefels „Calcarone“, genannte Meiler, ähnlich denjenigen, in welchen früher die Holzverkohlung vorgenommen wurde. Indem man durch ausgesparte Kanäle Luft zutreten und einen Teil des Schwefels verbrennen läßt, kommt der übrige Schwefel zum Schmelzen, sammelt sich auf der schrägen Ofensohle und fließt in ein an deren tiefsten Punkt untergestelltes Sammelgefäß.

Da diese primitive Einrichtung die erzeugte Wärme nur unvollkommen ausnutzte, so hat man in neuerer Zeit mehrere meilerartige Schmelzöfen zu einem System, sogenannter „Fornelli“ (vergl. umstehende Fig. 3a und 3b) vereinigt, welche nach dem in Ringofenziegeleien üblichen Prinzip durch Kanäle miteinander verbunden so arbeiten, daß die in dem ersten brennenden Ofen entstehenden heißen Gase nicht wie bei dem Meiler in die Atmosphäre entweichen, sondern erst noch durch drei weitere Öfen hindurchgeleitet werden, an deren Inhalt sie ihre Wärme abgeben. Es ist also weniger Wärme, also die Verbrennung geringerer Mengen Schwefel erforderlich, um diese Öfen vollkommen aususchmelzen. Ist der erste Ofen ausgeschmolzen, so geht der Verbrennungsvorgang in Ofen 2 vor sich, die zur Verbrennung erforderliche Luft tritt aber nicht aus der Atmosphäre direkt hinzu, wird vielmehr durch den noch heißen Ofen 1 zugeleitet. Es wird hierdurch abermals Wärme gespart, indem man den Schwefel mit vorgewärmter Luft verbrennt; andererseits kühlt Ofen 1 allmählich ab und kann dann frisch beschickt werden. Man hat gewöhnlich 6 Öfen, von denen vier am Ausschmelzen sind, während zwei auskühlen bezw. frisch beschickt werden. Wir haben hier den ersten Fall des in der chemischen Industrie so wichtigen Prinzips des Gegenstroms, diesesmal benutzt zur rationellen Ausnutzung der bei der Verbrennung von Schwefel auftretenden Reaktionswärme.

Rationeller als diese in Sizilien üblichen, den Schwefel in Ermangelung von Kohlen als Heizmaterial benutzenden Verfahren arbeitet man in der Art, daß man in die schwefelhaltigen Gesteinmassen hochgespannten Wasserdampf einpreßt und dadurch den Schwefel ausschmilzt; dies geschieht z. B. in Louisiana (Nordamerika). Der durch Ausschmelzen gewonnene Schwefel enthält 88—96% Schwefel und wird nun teils in sizilianischen Hafenstädten, teils in den ver-

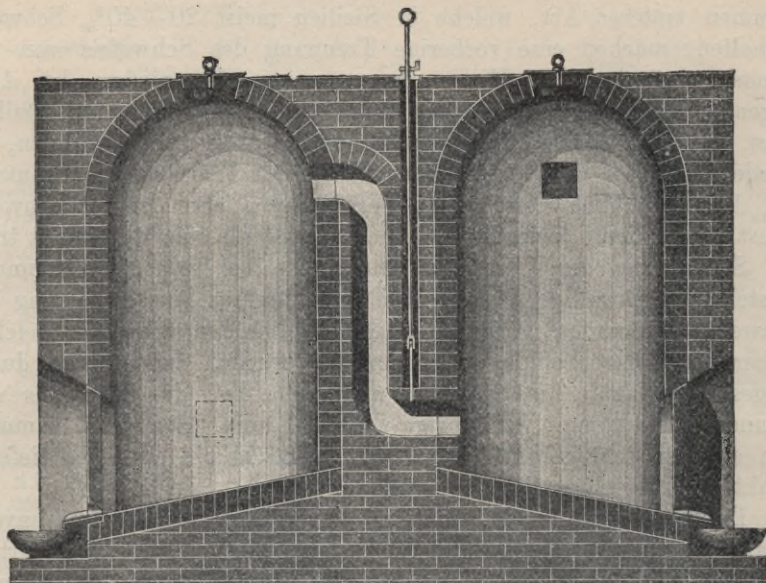


Fig. 3 a. Fornelli (Schnitt).

schiedenen Schwefel importierenden Industrieländern einer weiteren Reinigung durch Destillation beziehungsweise Sublimation unterworfen. Der erstere Prozeß liefert geschmolzenen Stangenschwefel, der letztere die Schwefelblumen; bei dem ersteren wird der Schwefel schnell auf höhere Temperatur erhitzt, bei dem letzteren wird die Temperatur niedriger gehalten. Man bedient sich zur Verflüchtigung des Schwefels, welcher in einem Kessel zunächst geschmolzen und hierdurch von den

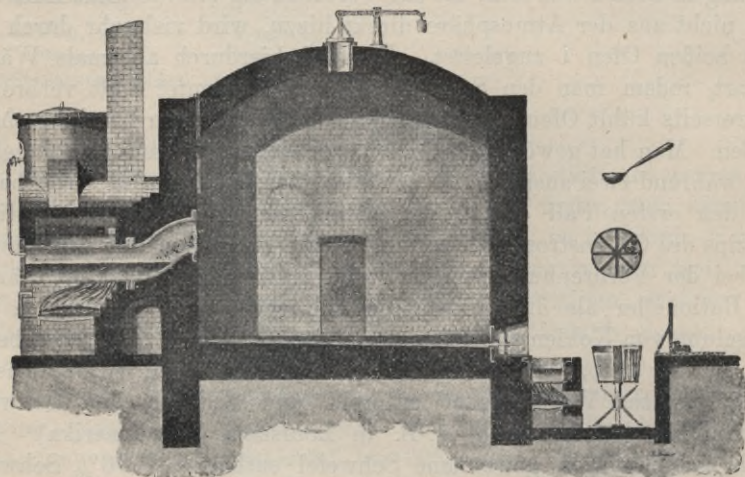


Fig. 4. Destillation des Schwefels.

anhaftenden Verunreinigungen größtenteils befreit wird, gußeiserner Retorten, an welche sich eine Kammer mit geneigtem Boden und eine Vorlage anschließen, in welcher das flüssige Destillat sich sammelt. Das letztere wird noch flüssig abgeschöpft und in Formen gegossen.

Arbeitet man auf Schwefelblumen, so wird die Temperatur der Kammer, in welchen dieses Sublimat sich kondensiert, unter 114° ,

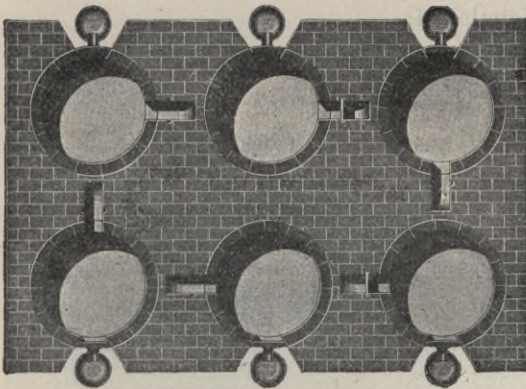


Fig. 3b. Fornelli (Grundriß).

dem Schmelzpunkt des Schwefels gehalten. Da infolgedessen der Prozeß langsam verläuft — in 24 Stunden werden 2mal je ca. 150 kg sublimiert, während in der gleichen Zeit 6 Chargen destilliert werden können — so ist der Preis der Schwefelblumen relativ hoch; dieselben enthalten übrigens meist etwas schweflige und

Schwefelsäure und sind daher für manche Zwecke, z. B. der Sprengstofffabrikation unbrauchbar.

Die Produktion an Schwefel betrug im Jahre 1890 ca. 515000 t, davon 370000 t in Italien. Über die erhebliche Produktion an Schwefel aus Sodarückständen nach dem Chanceverfahren vergl. unter Leblanc-Soda; kleinere Mengen Schwefel werden beispielsweise auch aus Gasreinigungsmasse durch Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Während die Schwefelblumen meist zu landwirtschaftlichen Zwecken beim Bestauben der Weinstöcke gegen Oidium verbraucht werden, wird der Stangenschwefel bei der Herstellung von Zündhölzern, Schießpulver, Explosivstoffen, sowie von Schwefelverbindungen wie Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Schwefelzinn (Musivgold), Schwefelquecksilber (Zinnober), ferner auch neben Chlorschwefel beim Vulkanisieren des natürlichen Kautschuks benutzt. Dagegen hat seine Verwendung als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation wie schon längst in Europa so allmählich auch in Nordamerika aufgehört oder wenigstens stark nachgelassen.

Als Rohmaterialien für die Herstellung von

2. Schwefligsäureanhydrid SO_2

sowie der hieraus entstehenden Schwefelsäure kommen vielmehr die verschiedenen in der Natur vorkommenden Schwefelmetalle in Betracht,

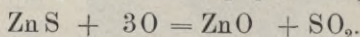
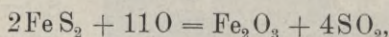
zumal diese in großem Umfang zur Metallgewinnung dienen. Diese Schwefelmetalle, nämlich

Pyrit (Schwefelkies) Fe S_2 ,

Zinkblende Zn S ,

Kupferkies $\text{Cu}_2 \text{S}$,

geben, mit Luft auf höhere Temperatur erhitzt, Schwefligsäureanhydrid und das betreffende Metalloxyd:



Da die Luft nur zu rund $\frac{1}{5}$ aus Sauerstoff besteht, so erhält man das Schwefligsäuregas gemengt mit dem vierfachen Volum Stickstoff, sowie einem wechselnden Überschuß an atmosphärischer Luft.

Infolge seines hohen, an 50 % betragenden Schwefelgehalts ist der Pyrit das wichtigste Rohmaterial der europäischen Schwefelsäureindustrie.

Er findet sich weit verbreitet in Deutschland (Rheinland, Westfalen, Sachsen, Harz), Frank-

reich, Belgien, England und Österreich. Aber alle diese Vorkommen werden in den Schatten gestellt durch die in Spanien und Portugal in dem Atlantischen Ozean naheliegenden großen Ablagerungen vorkommenden Schwefelkiese, welche zudem kupferhaltig sind und daher nach dem Abrösten noch zur Kupfergewinnung dienen (vergl. unten). Diese Kiese werden daher in ungeheuren Mengen insbesondere nach England und Deutschland exportiert; andere Pyrite enthalten Zink und dienen nach dem Abrösten zur Zinkgewinnung.

Infolge ihres hohen Schwefelgehalts brennen die Pyrite von selbst weiter, wenn man sie einmal entzündet hat; allerdings enthält das entstehende Eisenoxyd, der Abbrand, noch ein wenig Schwefel, aber sofern es sich um kupferhaltige Pyrite handelt, ist dieser Umstand nicht nur unschädlich, sondern vielmehr notwendig, wenn das übliche Verfahren der chlorierenden Röstung behufs Gewinnung des Kupfers sich anschließen soll. Ganz anders bei der Zinkblende. Hier ist der Schwefelgehalt klein, so daß bei dem Abröstungsprozeß äußere Wärmezufuhr notwendig ist; und diese Wärmezufuhr muß sogar sehr

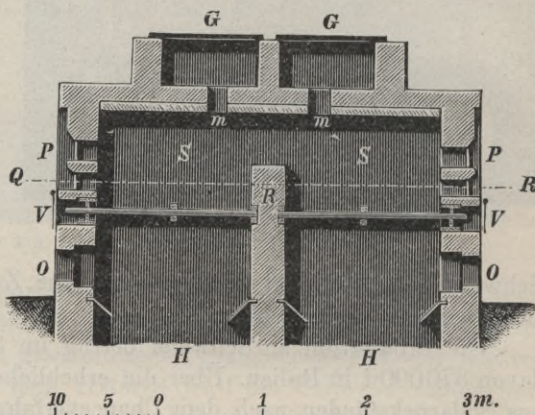


Fig. 5a. Kiesbrenner (Schnitt).

reichlich bemessen werden, weil man in diesem Falle den Schwefel vollkommen abrösten muß, wenn man nicht nachher Verluste an Zink erleiden will. Wenn man ferner noch berücksichtigt, daß Pyrite teils in Stückform, teils pulverförmig, Zinkblende ausschließlich pulverförmig, Kupfererze wieder meist in Stückform abzurösten sind, so erkennt man leicht, daß man verschiedenartige Apparate zur Abröstung benutzen muß, welche der chemischen Zusammensetzung und der Form des betreffenden Erzes angepaßt sind. Hier können nur einzelne Typen von

Röstöfen

kurze Erwähnung finden:

1. Die Kiesbrenner für Pyrite in Stückform sind niedrige Schachtöfen, in welchen die Erzstücke auf drehbaren vierkantigen Roststäben ruhen. Die Luft tritt unter den Roststäben zu, die schwefligsauren Gase verlassen oben den Ofen, wobei sich die Gase aus einer Ofenbatterie in einem gemeinsamen — zur

Schwefelsäurefabrik führenden — Kanal sammeln.

In dem Maße, wie die harten Pyritstücke von außen nach innen

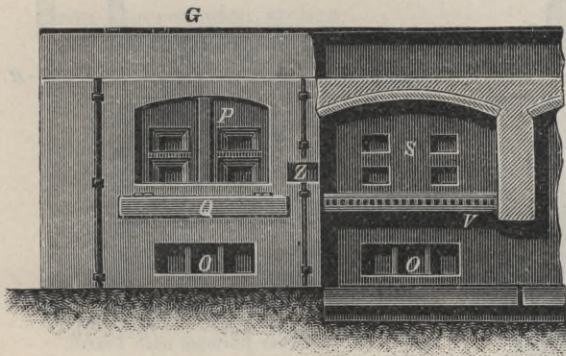


Fig. 5 b. Kiesbrenner (Ansicht).

fortschreitend sich in Eisenoxyd umwandeln, werden sie mürb und bröcklig. Der Arbeiter dreht nun zeitweise die in runden Lagern ruhenden Roststäbe um ihre Längsachse. Dadurch werden die Pyrit-Stücke gehoben und aneinandergerieben, so daß die mürben Teile zerquetscht werden und unter den Rost fallen. Die oben liegenden Teile der Erze rutschen nach und werden durch frisches Erz ersetzt; es findet also ein ununterbrochener Betrieb statt.

2. Malétrascher Plattenofen.

Der Malétraofen dient zum Abrösten von Feinkies, welcher, auf die oberste der aus feuerfesten Steinen gemauerten Platten geschüttet, von den

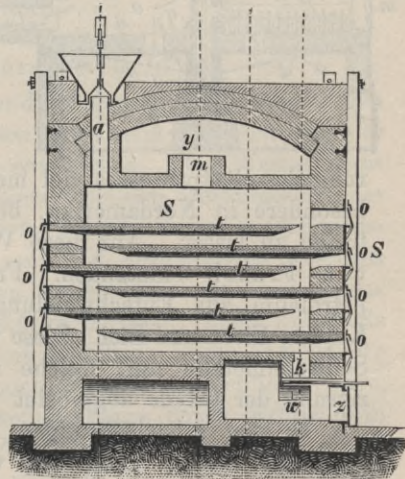


Fig. 6. Malétrascher Plattenofen.

Arbeitern dem von unten aufströmenden Gasstrom entgegenbewegt wird, um schließlich abgeröstet die unterste Etage des Ofens zu verlassen.

Öfen ähnlicher Art dienen auch zum Abrösten von Zinkblende, Schwefelnickel u. dergl., indem alsdann die Flamme einer unter dem Röstofen eingebauten Feuerung die nötige Wärme liefert. Da aber hierbei die Röstgase noch weiter durch die Verbrennungsprodukte der Kohle verdünnt werden, so zieht man in diesem Falle Muffelöfen vor, wie solche von Eichhorn und Liebig sowie von Hasenklever konstruiert wurden. Die Feuergase umspülen dabei die muffelförmigen

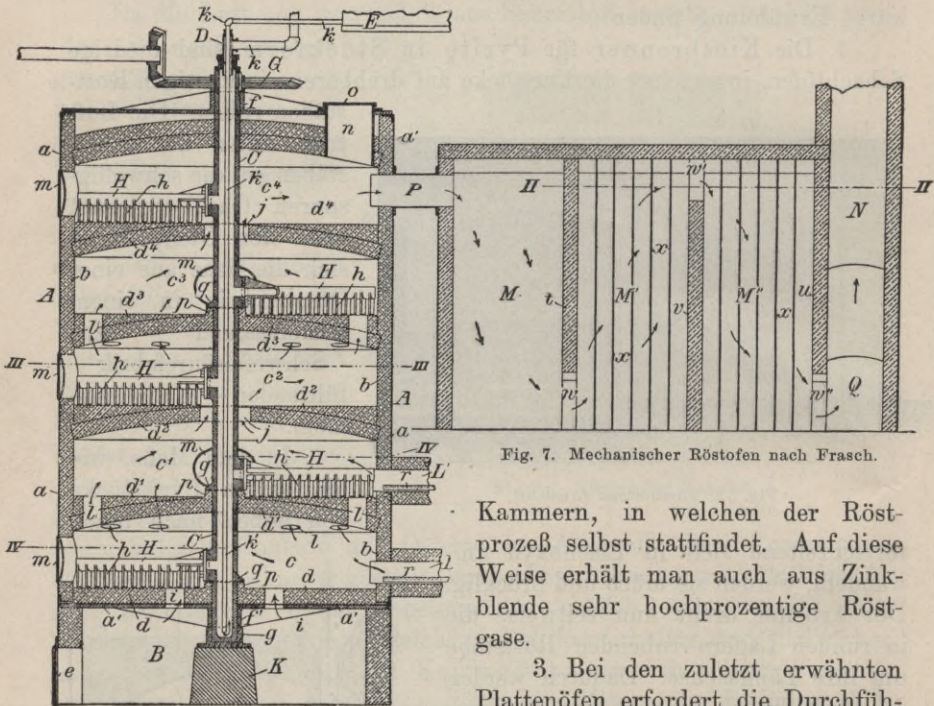


Fig. 7. Mechanischer Röstofen nach Frasch.

Kammern, in welchen der Röstprozeß selbst stattfindet. Auf diese Weise erhält man auch aus Zinkblende sehr hochprozentige Röstgase.

3. Bei den zuletzt erwähnten Plattenöfen erfordert die Durchführung des Röstprozesses viel menschliche Arbeit. Man war daher, insbesondere in Nordamerika, bemüht, an deren Stelle Maschinenkraft treten zu lassen. Auf diese Weise ist der mechanische Röstofen von Frasch entstanden. Frasch destilliert schwefelreiches Ohiopetroleum zur Entschwefelung über die pulverförmigen Oxyde von Kupfer, Eisen und Blei. Diese wandeln sich dabei in die entsprechenden Schwefelmetalle um, welche also von Zeit zu Zeit behufs Regenerierung der Oxyde abgeröstet werden müssen.

In den schachtförmigen Röstofen, in welchen oben die abzuröstenden Sulfide eingeführt werden, sind fünf abwechselnd in der Mitte bzw. an den Seiten durchlochte Etagen aus feuerfesten Steinen

eingemauert. Eine rotierende hohle Vertikalachse — aus Gußeisen, welches durch im Innern zirkulierendes Wasser kalt gehalten und dadurch vor der Zerstörung durch die Röstgase geschützt wird — bewegt auf jeder Etage einen oder mehrere Rührarme. Die an diese Rührarme angegossenen Finger sind so gerichtet, daß in der oberen Etage das Röstgut nach der Achse bewegt wird, wo es in die nächste Etage fällt. Die Rührarme dieser Etage bewegen mittels entsprechend gestellter Finger das Röstgut nach der Peripherie. Auf diese Weise kommt das Röstgut schließlich auf die unterste Etage, welche es fertig abgeröstet verläßt, wenn man die Zufuhr an Röstgut und die Temperatur entsprechend reguliert. Zu letzterem Zweck sind bei L und L' zwei mit Erdöl gespeiste Brenner angebracht. Die gebildeten Röstgase werden zunächst in Flugstaubkammern geleitet, wo sie behufs schneller Ablagerung des Flugstaubs gegen ein System von Querwänden stoßen.

In den Röstöfen, deren wichtigste Typen wir kennen gelernt haben, wird also Schwefligsäuregas SO_2 erzeugt. Die den Ofen verlassenden Röstgase enthalten aber, da nicht Sauerstoff, sondern Luft zum Abrösten benutzt wurde, mehr als 80 % Stickstoff, dazu noch überschüssigen Sauerstoff und in einzelnen Fällen Kohlensäure, wenn nämlich der Röstprozeß einer Wärmezufuhr bedurfte und dabei nicht (wie z. B. bei dem Hasenkleverschen Ofen) Feuergase und Röstgase in getrennten Zügen sich bewegen. Die weitere Verwertung der schwefligen Säure der Röstgase, welche man wegen ihrer zerstörenden Einwirkung auf die Pflanzen in industriell hochstehenden Ländern nur noch in Ausnahmefällen (Bleiglanz-Röstöfen) in starker Verdünnung in die Atmosphäre entweichen läßt, erfolgt entweder in der Art, daß man Schwefligsäureanhydrid oder, und zwar fast ausschließlich, Schwefelsäure daraus gewinnt.

Flüssiges Schwefligsäureanhydrid SO_2 .

Bei dieser Fabrikation benutzt man die Eigenschaft der schwefligen Säure, sich in kaltem Wasser zu lösen und beim Erhitzen aus der wässrigen Lösung wieder als Gas zu entweichen. Das Wasser dient also zur Trennung der schwefligen Säure von den Bestandteilen der atmosphärischen Luft. Man führt zum Zweck dieses Absorptionsprozesses die mindestens 7 Volumprozent SO_2 enthaltenden Röstgase in einen mit Koksstücken ausgefüllten hohen Turm unten ein; das Wasser, welches von oben die Koksstücke berieselt, fließt unten als wässrige Schwefligsäure ab; die oben aus dem Turm in die Atmosphäre entweichenden Gase enthalten nur noch Spuren schwefliger Säure. Der wässrigen Lösung wird die schweflige Säure durch Erhitzen in einer durch heiße Röstgase geheizten Pfanne und Ausdämpfen in einem kleinen turmartigen Behälter entzogen und das jetzt luftfreie Gas nach

dem Abkühlen und Trocknen mittels einer Pumpe und nochmaliger Abkühlung zu einer Flüssigkeit, dem wasserfreien Schwefligsäureanhydrid verdichtet. Da diese Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in offenen Gefäßen wieder verdampfen würde, so kann sie nur in geschlossenen, aus Schweißisen, Flußeisen oder Stahl bestehenden Gefäßen aufgehoben bezw. versandt werden. Derartige Gefäße müssen dem Druck der komprimierten Flüssigkeit auch dann widerstehen, wenn bei direkter Bestrahlung durch die Sonne während des Transportes die Temperatur auf etwa 40° C steigt, wobei außerdem das Volumen der Flüssigkeit sehr stark zunehmen kann. So hat 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd bei -10° ein Volumen von 0,685 l, bei $+38,6^{\circ}$ aber ein solches von 0,754 l; daher gilt für den Transport die Vorschrift, daß die Behälter für je 1 kg Schwefeldioxyd 0,8 l Fassungsraum haben müssen. Der Druck dieser Substanz ist aller-

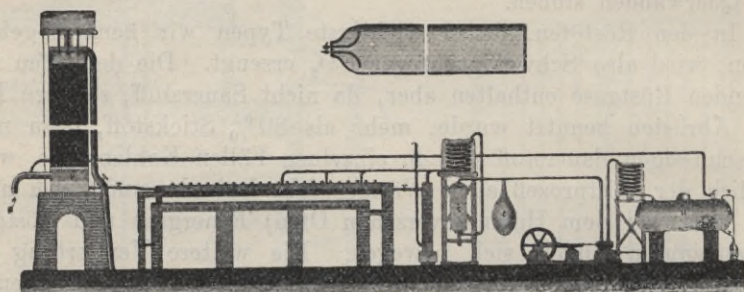


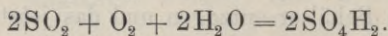
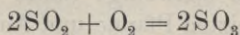
Fig. 8. Kondensation von Schwefligsäureanhydrid.

dings geringer als derjenige anderer komprimierter Gase, erreicht aber immerhin bei 40° etwa 5—6 Atmosphären.

Die schweflige Säure und ihre Salze, zu deren Herstellung das verflüssigte Gas sehr bequem ist, haben desinfizierende und bleichende Eigenschaften; ihre wichtigste Verwendung wird bei der Fabrikation der Sulfitecellulose zu besprechen sein. Das flüssige Schwefligsäureanhydrid ist auch ein vorzügliches Lösungsmittel für Fette und andere organische Substanzen; doch sind die Versuche, dieselbe zu Extraktions- und Kristallisationszwecken zu verwerten, an der Schwierigkeit der Apparatur gescheitert.

3. Schwefelsäure SO_4H_2 und Schwefelsäureanhydrid SO_3 .

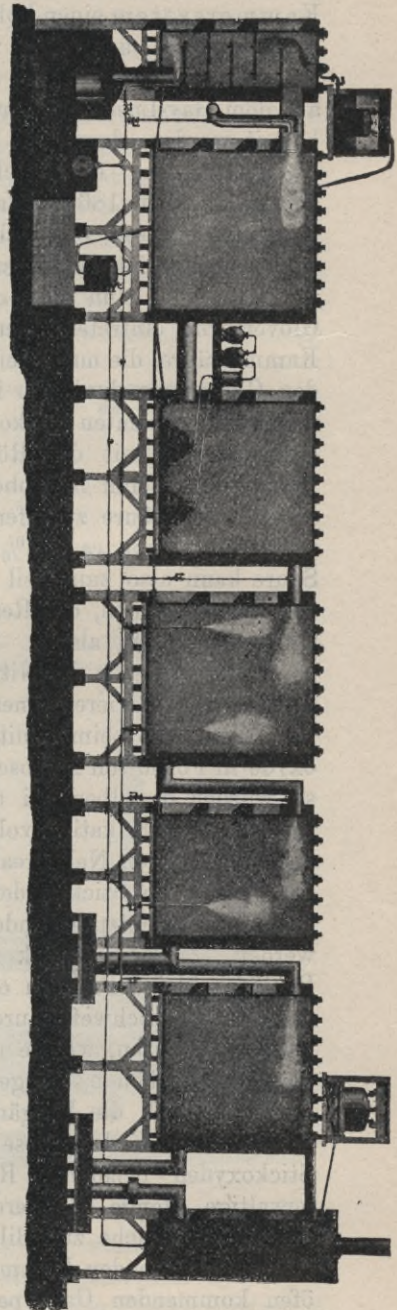
Durch Oxydation, d. h. Sauerstoffaufnahme, kann das Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) oder auch, bei Anwesenheit von Wasser, direkt in Schwefelsäure übergeführt werden:



Die Möglichkeit der industriellen Durchführung dieser Prozesse ist an die Verwendung von sogenannten Sauerstoffüberträgern geknüpft. Als solcher dient bei dem alten Verfahren der Schwefelsäurefabrikation (Bleikammerprozeß) die Salpetersäure, während die neuen Anhydridverfahren Platin und ähnlich wirkende „Kontakt“substanzen benutzen. Da das Verständnis technologischer Verfahren namentlich nach der wirtschaftlichen Seite sehr wesentlich durch die Kenntnis der historischen Entwicklung gefördert wird, so besprechen wir schon aus diesem Grunde zuerst den Bleikammerprozeß der Schwefelsäurefabrikation.

Wenn man Röstgase, welche auf 2 Volumteile Schwefeldioxyd mindestens 1 Volumteil Sauerstoff enthalten müssen, bei Gegenwart kleiner Mengen von Stickoxyden mit Wasserdampf in geräumigen Kammern in Berührung läßt, so vereinigen sich Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser zu Schwefelsäure, welche sich in Form einer stark wasserhaltigen Säure am Boden der Kammern niederschlägt, während der Stickstoff und überschüssige Sauerstoff, die nicht verbrauchten Stickoxyde und nur noch Spuren Schwefeldioxyd enthaltend, aus dem Kammersystem austreten. Die Kammern werden aus in der Wasserstoffgebläselampe verlöteten Bleiblechen konstruiert, da dieses Metall von der gebildeten „Kammersäure“ nicht angegriffen wird. Die in den Endgasen enthaltenen Stickoxyde, welche früher in die Atmosphäre entwichen, lösen sich, wie Gay Lussac 1827 beobachtete, leicht in Schwefelsäure von etwa 78 % SO_4H_2 -Gehalt

Fig. 9. Bleikammerprozeß der Schwefelsäurefabrikation.



und werden daher in der Art wiedergewonnen, daß man hinter dem Kammersystem einen hohen Absorptionsturm, den sogenannten Gay-Lussacturm, anordnet, welcher mit Schwefelsäure obiger Konzentration berieselt wird. Die stickoxydhaltige Schwefelsäure, welche unten aus dem Gay-Lussacturm austritt, muß nun von ihrem Stickoxydgehalt befreit werden, damit die Stickoxyde für die Fabrikation wieder ausgenutzt werden. Das geschieht in einem zweiten, von dem Engländer Glover in den 1860er Jahren eingeführten Turm, dem vor dem Kammersystem eingeschalteten Gloverturm. Dieser Gloverturm wird mit der im Gay-Lussacturm gewonnenen Nitrosen-Säure berieselt. Indem nun die heißen Röstgase dieser Säure, unten in den Gloverturm eintretend, entgegenströmen und aus Kammersäure, die man gleichzeitig mit der Nitrosen den Gloverturm berieseln läßt, Wasser verdampfen, werden die gesamten Stickoxyde aus der Nitrose ausgetrieben und mit den Röstgasen in die Kammern übergeführt. Man läßt oben in den Gloverturm soviel Kammersäure zulaufen, daß aus diesem Turm unten Säure von ca. 78 % SO_4H_2 ausfließt. Diese Säure kann also zum Teil direkt zum Berieseln des Gay-Lussac dienen, der Rest ist verkaufsfertig. Der Gloverturm dient also

- 1) zum Denitrieren der Nitrose aus dem Gay-Lussac,
- 2) zum Konzentrieren eines Teils der Kammersäure.

Wenn alle beim Denitrieren gewonnenen Stickoxyde in Form von Nitrose wiedergewonnen würden, so würden dieselben bei dem beschriebenen Kreisprozeß zur Fabrikation vollkommen ausreichen. Da aber infolge von Nebenreaktionen in den Kammern ein Verlust an Stickoxyden eintritt, so muß dieser durch Zufuhr entsprechender Mengen dauernd ersetzt werden. Zu dem Zweck werden entweder in die Röstöfen kleine Pfannen eingebaut, in denen Chilisalpeter mit Schwefelsäure zersetzt wird, oder es wird den Säuren, welche den Gloverturm berieseln, eine entsprechende Menge Salpetersäure beigefügt. Um nun noch die Vorgänge in den Kammern zu schildern, so wird in diese Kammern außer den mit Stickoxyden beladenen Röstgasen auch noch die gewaltige Menge Wasserdampf oder Wasserstaub eingeleitet, welche zur Bildung der aus rund 40 % Wasser und 60 % SO_4H_2 bestehenden Kammersäure erforderlich ist. Die von den Röstöfen kommenden Gase passieren erst den Gloverturm, dann hintereinander die 3—5 Kammern und endlich den Gay-Lussacturm und

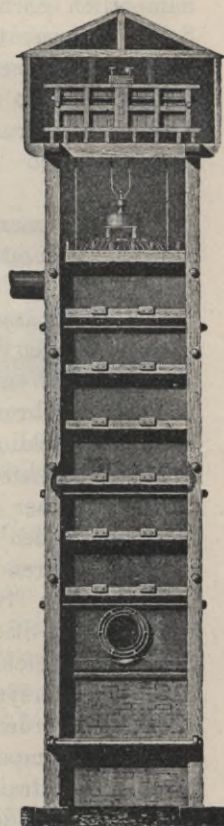


Fig. 10 a. Gay-Lussacturm

den den Zug des ganzen Systems bedingenden Schornstein. In den vorderen Kammern wirken die braunroten höheren Stickoxyde (N_2O_4 , N_2O_3) ebenso wie im Gloverturm (NO_3H , N_2O_4) oxydierend, werden also zu farblosem Stickoxyd (NO) reduziert.

Dieses vereinigt sich mit überschüssigem Sauerstoff immer wieder zu höheren Stickoxyden. Die vorderen Kammern enthalten daher bei Überschuß an Schwefeldioxyd farblose Gase, die letzte Kammer muß, wenn genügend Salpeter zugeführt und bei entsprechendem Luftüberschuß und Wasser-

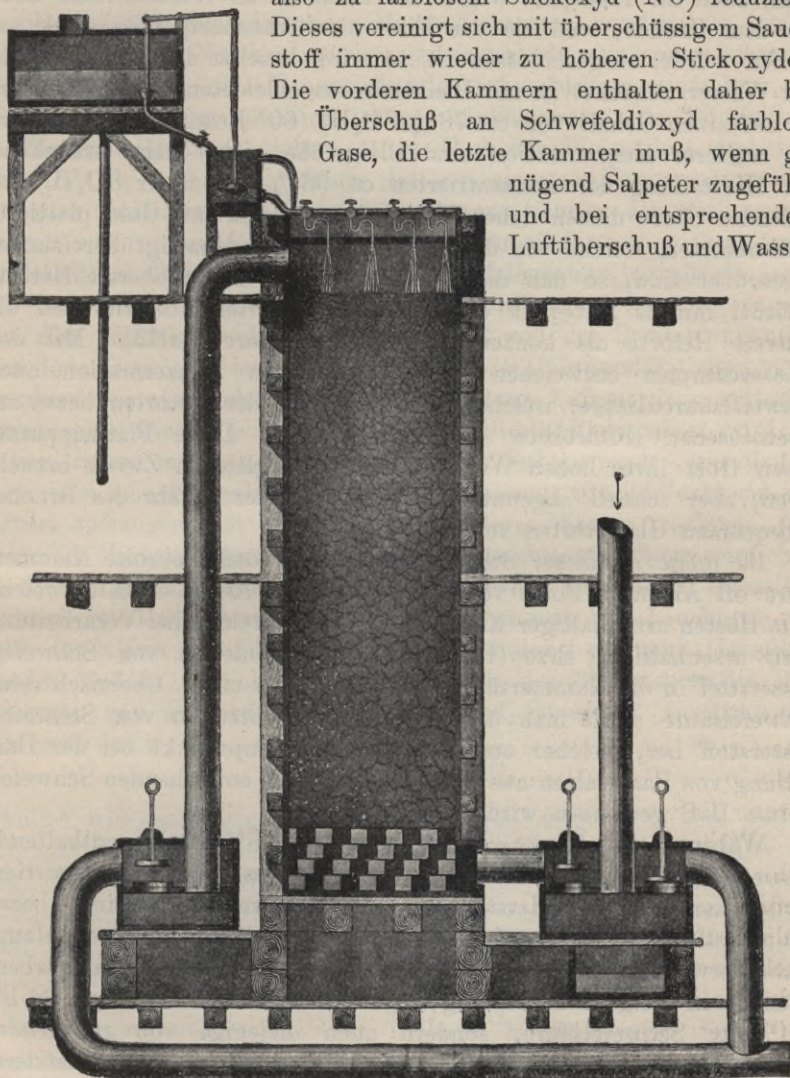


Fig. 10 b. Gloverturm.

dampffuhr die Schwefelsäurebildung bis zur vollkommenen Oxydation des Schwefeldioxyds durchgeführt ist, Stickstofftetroxyd N_2O_4 , d. h. braunrot gefärbte Gase, enthalten. Da dieses Stickstofftetroxyd, wie erwähnt, im Gay-Lussacturm absorbiert wird, so enthalten mit-

hin die aus der Schwefelsäurefabrik austretenden Gase bei richtig geleitetem Betrieb keine die Vegetation schädigenden Bestandteile.

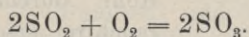
Da die Kammersäure nur vereinzelt direkt verbraucht werden kann, auch ihr Transport wegen des Ballastes an Wasser, mehr noch aus dem Grunde, weil sie das Eisen der Transportgefäße stark angreifen würde, ausgeschlossen ist, so wird dieselbe durch Abdampfen von Wasser zunächst in mit Bleiblech ausgekleideten offenen Pfannen bis auf einen Gehalt von ca. 78 % SO_4H_2 (60° Beaumé) konzentriert. Bei weiterer Konzentration sind Bleigefäße nicht mehr brauchbar. Zur Herstellung der konzentrierten ca. 96 % und mehr SO_4H_2 enthaltenden Säure dienen daher Platin-, besser noch mit Gold plattierte Platinretorten, welche wie die Bleipfannen kaskadenartig übereinander angeordnet sind, so daß die verdünnte Säure in die oberste Retorte zufließt, mittels Heber in die folgenden Retorten übertritt und die unterste Retorte als konzentrierte Schwefelsäure verläßt. Mit den Wasserdämpfen entweichen bei dieser letzten Konzentration auch Schwefelsäuredämpfe, welche in den Helmen der Retorten bzw. angeschlossenen Kühlröhren sich kondensieren. Diese Platinapparate haben trotz ihres hohen Wertes die für den gleichen Zweck brauchbaren, aber schnell abgenutzten und wegen der Gefahr des Bruches unbequemen Glasretorten verdrängt.

Es möge an dieser Stelle erwähnt sein, daß die rohe Kammersäure oft Arsen in Form von arseniger Säure As_2O_3 enthält, welche beim Rösten arsenhaltiger Kiese entsteht, und welche bei Verarbeitung stark arsenhaltiger Erze (Freiberg) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kammersäure entfernt werden muß. Chemisch reine Schwefelsäure stellt man übrigens durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff her, welcher aus dem als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Barytsalzen aus Schwerspat BaSO_4 entstehenden Schwefelbarium BaS gewonnen wird.

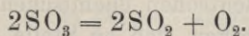
Während die Kammersäure, sowie die 78% SO_4H_2 enthaltende Schwefelsäure, welche bereits in eisernen Kesselwagen transportiert werden kann, bei der Herstellung von Salzsäure und Natrium- bzw. Kaliumsulfat, von Salpetersäure, Superphosphat, Alaun etc. eine umfangreiche Verwendung findet, hat die Entwicklung der modernen Teerfarbenindustrie in steigendem Umfang die Fabrikation nicht nur von 96 bis 100%iger Schwefelsäure, sondern auch diejenige von rauchender Schwefelsäure (oder „Oleum“) notwendig gemacht. Dies letztere, eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure vorstellende Fabrikat, früher in Nordhausen und namentlich in Böhmen durch Destillation von Ferrisulfat aus Glasretorten hergestellt und daher sehr kostspielig, kann neuerdings nach Vervollkommnung des schon in den 1870er bis 1880er Jahren von Cl. Winkler aufgefundenen und auf den Muldener Hütten bei Freiberg fabrikatorisch durch-

gebildeten Kontaktverfahrens zu sehr billigem Preis hergestellt werden. Die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure ist daher nicht nur ein die Fabrikation des künstlichen Indigos und anderer, insbesondere Anthracenfarbstoffe ungemein förderndes, ja dieselbe erst ermöglichendes Moment gewesen, sondern sie ermöglicht auch, durch Mischen von konzentrierter mit rauchender Schwefelsäure die 100% SO_4H_2 enthaltende Schwefelsäure einfacher und billiger herzustellen als dies früher möglich war. Die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit liegt vor, in ähnlicher Weise jede mehr als 78% SO_4H_2 enthaltende Säure billiger als aus Kammersäure herzustellen, während allerdings für dünnere Säuren der Bleikammerprozeß um so mehr seine Bedeutung, zumal für schon bestehende Anlagen, behalten dürfte, als auch diese Fabrikation, so alt sie schon ist, doch immer noch weiter verbessert wird.

Das Kontaktverfahren, wie es zuerst von der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹⁾ im letzten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts ausgebildet worden ist, verwendet als Kontaksubstanz äußerst fein verteiltes metallisches Platin (sog. Platinasbest). Dieser Platinasbest wird erhalten, indem man eine mit reduzierenden Substanzen — gewöhnlich verwendet man Formaldehyd — versetzte Lösung von Platinchlorid von Asbest aufsaugen läßt und diesen in mäßiger Wärme trocknet. Das dabei im Zustand feinsten Verteilung ausgeschiedene Platin verdichtet in diesem Zustand Gase auf seiner Oberfläche und macht dieselben dadurch reaktionsfähiger. So wird ein Gemenge von Leuchtgas und Luft durch fein verteiltes Platin zur Entzündung gebracht (Gasselbstzünder) und in ähnlicher Weise vermittelt der Platinasbest die Vereinigung von Schwefeligsäureanhydrid und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid:



Ähnlich wie das Platin durch das Leuchtgas-Luftgemisch zum glühen gebracht wird, so erfolgt auch die eben genannte Reaktion unter erheblicher Wärmeentwicklung. Wenn aber Schwefelsäureanhydrid, welches sich in Gegenwart des Platins bei ca. 430° bildet, wesentlich über diese Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es wieder rückläufig in Schwefeldioxyd und Sauerstoff:



Aus der Erkenntnis dieses Sachverhalts ergibt sich für die Fabrikation die Notwendigkeit, die Apparate so weit abzukühlen, daß dieselben nicht viel wärmer als 430° werden. Als abkühlendes Mittel aber benutzt man direkt die Röstgase, welche auf diese Weise auf die erforderliche Reaktionstemperatur vorgewärmt werden und zwar nach

1) R. Knitsch. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1901, 4069.

140000 t Zinkblende, Kupfererzen u. dergl. 387000 t Pyrit abgeröstet, von denen 332000 t ausländischen Ursprungs waren. Es ist bemerkenswert, daß von dieser Schwefelsäure erhebliche Quantitäten bereits nach dem Kontaktverfahren hergestellt werden. Die Badische Anilin- und Sodafabrik allein produzierte nämlich an Schwefelsäureanhydrid nach dem Platinkontaktverfahren

1888 —	18500 t,
1894 —	39000 t,
1899 —	89600 t,
1900 —	116000 t,

Die erhebliche Schwefelsäureproduktion wird fast ausschließlich in Deutschland verbraucht. Über die Schwefelsäureproduktion der übrigen Länder fehlen leider bestimmte Daten. Lunge schätzt die Produktion an Säure (berechnet auf 100⁰/₀ge SO₄H₂)

in England	im Jahre 1900	auf	992400 t,
„ Amerika	„ „	„	863282 t,
„ Deutschland	„ „	1901	878000 t,
„ Frankreich	„ „	1899	492000 t,
„ Italien	auf ca.		200000 t,
„ Österreich	„ „		200000 t,
„ Belgien	„ „		164000 t,
„ Rußland	„ „		125000 t,
„ Japan	„ „		50000 t,

Abgesehen von den in den nächsten Kapiteln zu besprechenden Verwendungsgebieten wird die Schwefelsäure noch in erheblichem Umfang bei der Reinigung von Teer- und Erdöl-Kohlenwasserstoffen, in der Teerfarbenfabrikation (Sulfosäuren) und bei der Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks (vergl. Leuchtgas und Kokerei), des Kupfervitriols, des rauchlosen Pulvers, Nitroglyzerins u. dergl. verbraucht.

Dem eingangs entwickelten Plane (vergl. die Tabelle S. 10) folgend haben wir nunmehr die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Anzahl wichtiger in der Natur vorkommender Rohstoffe kennen zu lernen, daran anschließend aber auch andere Fabrikationsmethoden zu besprechen, welche nicht von der Schwefelsäure ausgehend auf anderen Wegen das gleiche Ziel erreichen.

4. Kochsalz, Sulfat und Salzsäure.

Der erste jener Rohstoffe ist das Chlornatrium oder Kochsalz Na Cl. Dieses Salz bildet den weitverbreiteten wichtigsten Bestandteil des Meerwassers, dessen Verdampfungsrückstand zu mehr als $\frac{3}{4}$ aus Chlornatrium besteht. So enthält

		der offene Ozean	das Rote Meer
NaCl	Chlornatrium . . .	2,67 %	3,03 %
MgCl ₂	Chlormagnesium .	0,322 „	0,404 „
KCl	Chlorkalium . . .	0,129 „	0,488 „
NaBr	Bromnatrium . . .	0,042 „	0,046 „
MgSO ₄	Magnesiumsulfat .	0,197 „	0,274 „
CaSO ₄	Calciumsulfat . . .	0,163 „	0,179 „
	andere feste Bestandteile .	0,004 „	0,010 „
		<u>3,527 %</u>	<u>4,449 %</u>

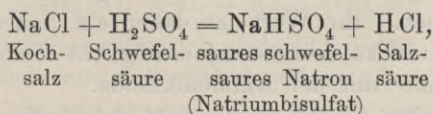
Das Wasser der Ostsee enthält weniger, das des Toten Meeres erheblich mehr feste Bestandteile als der offene Ozean. Aus diesem ungeheuern Salzvorrat wird an den Meeresküsten vielfach Chlornatrium, wenn auch in unreinem Zustand in der Art gewonnen, daß man in den sog. Salzgärten unter Benutzung der Sonnenwärme Seewasser verdunsten läßt. Dabei scheiden sich zuerst wesentlich die schwerer löslichen Sulfate, dann ein mit Sulfaten, insbesondere Bittersalz (Magnesiumsulfat) verunreinigtes Kochsalz aus, während eine an Chlorkalium, Chlormagnesium und Bromnatrium reiche Mutterlauge hinterbleibt. Während in warmen Ländern wie Portugal in dieser Weise Wasser aus dem Meerwasser durch Verdunsten entfernt wird, kann in kalten Ländern der Frost benutzt werden, um in den von dem Eis abgezogenen Mutterlaugen an Kochsalz reiche Laugen zu gewinnen; denn aus salzhaltigem Wasser friert reines Wasser aus. In den meisten Gegenden hat indes diese Art der Salzgewinnung keine praktische Bedeutung, da die Erde in weiter Verbreitung Steinsalz, d. h. Kochsalzlager enthält, welche entweder bergmännisch ausgebeutet werden (siehe unten) oder kochsalzreichen Quellen als Grundlage dienen, aus denen in den sog. Salinen durch Verdunsten der Hauptmasse des Wassers und schließliches Eindampfen zur Kristallisation Chlornatrium in reinem Zustand abgeschieden wird. Auch diese Solen enthalten neben Chlornatrium die anderen oben genannten Bestandteile des Meerwassers, ein Beweis, daß jene Salzlager durch Verdunsten von Meerwasser in geologisch älteren Zeiten entstanden sind. Die Solen werden vielfach durch unreines Steinsalz angereichert, etwa in der Art, daß man dieselben durch Grubenbaue passieren läßt, in welchen das Steinsalz bereits abgebaut wurde. Im übrigen wird durch die Gradierwerke, in welchen durch die Wärme der Luft und den Wind eine lebhaftere Verdunstung des Wassers erzielt wird, der Gehalt an Chlornatrium konzentriert und eine siedewürdige Lösung erhalten. Das Aussieden des Chlornatriums erfolgt in eisernen durch ein Kohlenfeuer geheizten Pfannen in kontinuierlichem Betrieb. Es fließt also in demselben Maß Sole zu, als Wasser verdampft wird und das aus der heißen Lauge auskristallisierte Salz wird in ähnlicher Weise aus den Pfannen entfernt, wie wir dies bei den Thelenpfannen der Soda-

fabriken sehen werden. Diese Kristallisationen werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge in Pfannen, in welchen Rührwerke zirkulieren, getrocknet und finden wesentlich für Speisezwecke Verwendung, da diese lockeren Kristallgebilde sich in Wasser leichter lösen als das gemahlene Steinsalz. Letzteres dagegen wird für industrielle Zwecke dort vorgezogen, wo nicht das Siedesalz billiger ist. Es sei noch bemerkt, daß das industriell verwertete Kochsalz denaturiert wird, da bei einem Werte des Steinsalzes (in Staßfurt) von 4 Mark, des Siedesalzes von 25 Mark per Tonne, die Salzsteuer für Speisesalz 120 Mark beträgt. Verschiedene industrielle Zwecke erfordern verschiedene Denaturierungsmittel, welche der betreffenden Fabrikation nach Möglichkeit angepaßt werden, ohne doch einen Mißbrauch zuzulassen; als solche sind u. a. Schwefelsäure bezw. Natriumsulfat, Salzsäure, Ammoniak, Seifenpulver im Gebrauch.

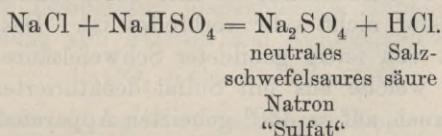
Die Kochsalzproduktion der ganzen Erde wird auf 8500000 t geschätzt, wovon England 2000000 t, Deutschland und Rußland je 1350000 t hervorbringen. Neben seiner Verwendung als menschliches und tierisches Nahrungsmittel, zur Konservierung von Fleisch, Fischen, Häuten, Pflanzenstoffen, in der Gerberei, der Seifen und Teerfarbenindustrie, sowie bei wichtigen metallurgischen Prozessen (chlorierende Röstung der Kupfererze etc.) dient das Chlornatrium der chemischen Industrie als wichtigstes Rohmaterial zur Herstellung von Natriumsalzen einerseits, Chlor und Chlorverbindungen andererseits.

Die Besprechung der zahlreichen hier anschließenden Fabrikationszweige beginnen wir mit der Zerlegung des Chlornatriums durch die Schwefelsäure. Dieser Vorgang liefert uns zwei wichtige Fabrikate, das Natriumsulfat Na_2SO_4 , meist kurz „Sulfat“ genannt, und die Salzsäure HCl . Der Zersetzungs Vorgang verläuft in zwei Stadien,

I. bei niederer Temperatur:



II. bei höherer Temperatur:



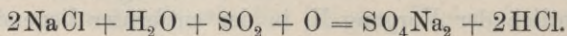
Dementsprechend bestehen die Sulfatöfen gewöhnlich aus zwei hintereinander geschalteten Teilen, welche von den Feuerungsgasen in der Weise geheizt werden, daß in der der Feuerung zunächst liegenden Muffel wesentlich der Vorgang II, in der entfernter liegenden Pfanne

wesentlich Vorgang I verläuft. Diese Pfanne, welche die reinere Salzsäure liefert, wird mit Kochsalz beschickt, auf welches man die nötige Schwefelsäure (Kammersäure) laufen läßt. Nachdem Reaktion I abgelaufen ist, wird das aus saurem schwefelsaurem Natron und Kochsalz bestehende Produkt in die heißere Muffel übergedrückt, wo die Zersetzung bei steigender Temperatur zu Ende geführt und unreinere salzsaure Gase erhalten werden. Das fertige heiße Sulfat wird in unter dem Ofen befindliche Wagen entleert und zur Leblanc-Soda- oder zur Glasfabrikation benutzt.

Die aus den Sulfatöfen entweichenden, im wesentlichen Salzsäuregas enthaltenden Dämpfe werden durch Rohrleitungen in ein System ballonartiger Gefäße (Bombonnes) geleitet, welche auf einer schiefen Ebene so angeordnet sind, daß das in den obersten Ballon einfließende Wasser vermittels Heber, welche die einzelnen Ballons verbinden, in die unterhalb stehenden Ballons fließt. Umgekehrt treten die salzsauren Gase in den untersten Ballon durch ein über dem Wasserspiegel endigendes Tonrohr ein, geben einen Teil ihrer Salzsäure an das Wasser ab und strömen dann, dem Wasser entgegen, allmählich in die oberen Ballons. Das Wasser wird also, indem es abwärts fließt, immer reicher an Salzsäure und tritt unten als die rohe konzentrierte Salzsäure des Handels, durch aus den Sulfatöfen mitgerissene Schwefelsäure und Eisensalze verunreinigt, aus dem Kondensationssystem aus. Da die dieses System verlassenden Gase noch salzsäurehaltig sind, so werden dieselben noch in einen von Wasser berieselten Absorptionsturm geleitet und können alsdann in die Atmosphäre entlassen werden.

Die Salzsäure, welche man bei Beginn der Sulfat- bzw. Leblanc-Sodafabrikation als lästiges Nebenprodukt in die Atmosphäre entweichen ließ, hat allmählich eine außerordentliche Bedeutung, teils als Zwischenprodukt bei der Chlor- bzw. Chlorkalkgewinnung, teils bei der Herstellung der verschiedensten chemischen Produkte, Farbstoffe etc. gewonnen. Ihr Wert ist daher ein hoher, und die Notwendigkeit, Salzsäure zu fabrizieren, ermöglicht noch heute die Konkurrenz der Leblanc- mit der Ammoniak soda.

Noch ein zweites Verfahren der Sulfatfabrikation, von dem Engländer Hargreaves herrührend, ist hier zu erwähnen, obschon dasselbe in Deutschland nicht sehr verbreitet ist. Das Hargreavesverfahren geht nicht von fertig gebildeter Schwefelsäure aus. Vielmehr wird über Ziegel, welche aus mit Sulfat denaturiertem Siedesalz geformt sind, in eisernen, auf ca. 430° geheizten Apparaten, deren mehrere hintereinander geschaltet sind, ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Luft, d. h. Röstgase geleitet. Es bildet sich bei der genannten Temperatur Sulfat und Salzsäuregas:



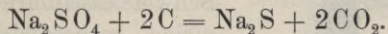
Das Sulfat hat die Form der ursprünglichen Kochsalzziegel. Dieses Verfahren bringt Ersparnisse an Reparaturen gegenüber dem erst beschriebenen mit sich, läßt aber Einschränkungen des Betriebes nicht zu und erfordert eine kostspielige Anlage.

Wir haben uns nunmehr mit den Industrien zu befassen, welche, das Sulfat und die Salzsäure als Rohmaterial verwendend, aus dem ersteren nach Leblanc Soda und Ätznatron, aus der letzteren Chlor bzw. Chlorkalk und chlorsaures Kali herstellen.

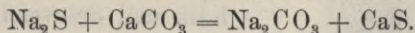
5. Soda und Ätznatron.

Leblancsoda.

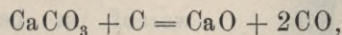
Die Soda (kohlen-saures Natron Na_2CO_3), dieses für die Seifenfabrikation so wichtige Erzeugnis, findet sich zwar fertig gebildet vereinzelt in der Natur, so in der ägyptischen Trona, insbesondere aber in erheblichen Mengen in dem Owens Lake in Kalifornien, dessen Hauptzufluß im Liter $\frac{1}{3}$ gr Soda gelöst enthält. Aber bis zum Ende des 18. Jahrhunderts, wurde alle Soda durch Verbrennung von Pflanzen, insbesondere Strandpflanzen hergestellt. Die Pariser Akademie der Wissenschaften sah sich daher schon im Jahre 1775 veranlaßt, einen Preis auf die künstliche Herstellung von Soda auszuschreiben. Leblanc, welcher diese Aufgabe löste und mit dem Gelde des Herzogs von Orleans die erste Sodafabrik zu St. Denis errichtete, wurde nach der Hinrichtung des Herzogs vom Wohlfahrtsausschuß gezwungen, sein Verfahren der Allgemeinheit preiszugeben und starb im Armenhaus. Sein Verfahren, das in seinen chemischen Grundlagen noch heute unverändert benutzt wird, entwickelte sich zuerst in England zur Großindustrie. Es beruht auf der Verschmelzung von Kalkstein (80 Teile), Sulfat (100 Teile) und Kohle (36 Teile). Dabei wird zunächst das Sulfat durch die Kohle zu Schwefelnatrium reduziert:



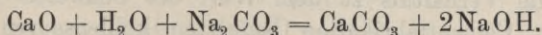
Dieses Schwefelnatrium setzt sich alsdann mit dem kohlen-sauren Kalk (Kalkstein) zu Soda und Schwefelcalcium um:



Da bei höherer Temperatur überschüssige Kohle auf kohlen-sauren Kalk unter Bildung von Ätzkalk und Kohlenoxyd einwirkt:



so zeigt die Entwicklung des brennbaren Kohlenoxydgases aus der Schmelze das Ende der Operation an; der Ätzkalk aber setzt sich bei dem folgenden Auslaugen mit Wasser mit der Soda um, so daß die Sodalösung etwas freies Ätznatron enthält:



Die Verschmelzung von Kalkstein, Sulfat und Kohle erfolgt in großen rotierenden, von einer Flamme im Innern geheizten sogenannten Revolveröfen.

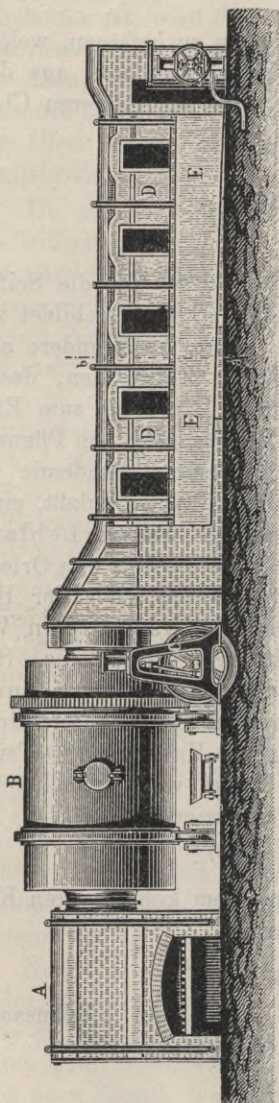


Fig. 12 a. Soda-Revolverofen (Ansicht.)

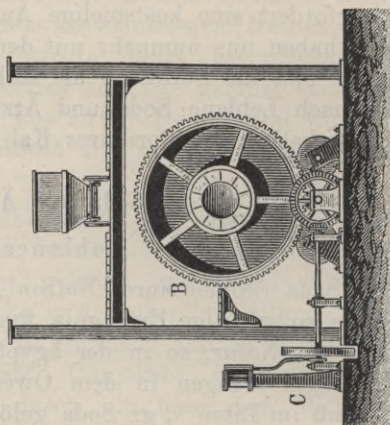
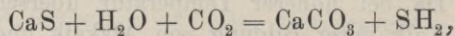
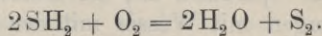


Fig. 12 b. Soda-Revolverofen (Schnitt.)

Wenn die erwähnte Kohlenoxydentwicklung beginnt, läßt man die Schmelze in untergeführte Wagen herausfließen und laugt dieselben nach dem Gegenstromprinzip in einem System von Gefäßen mit Wasser aus, welches zuerst den bereits stark ausgelaugten Rückständen die letzten Reste von Soda entzieht und zuletzt mit frischen Schmelzen in Berührung tretend, sich mit Soda vollkommen sättigt. Der Schwefelcalciumrückstand wird von vielen, insbesondere englischen Werken mit Kohlensäure nach dem Chanceverfahren zu kohlen-saurem Kalk und Schwefelwasserstoffgas zer-setzt:



worauf in besonderen Apparaten (Clausöfen) bei beschränktem Luftzutritt der Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser verbrannt wird:



Jedoch ist im Verhältnis zu dem Wert des Schwefels und des von Chance zur Cementfabrikation benutzten kohlen-sauren Kalks eine

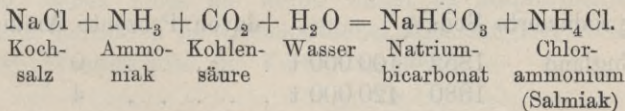
solche Anlage sehr teuer. Man türmt daher meist in den Leblanc-Sodafabriken Berge von Schwefelcalciumrückständen auf, von denen nur kleine Mengen, z. B. als Schwefelquelle bei der Verschmelzung neukaledonischer Nickelerze verwertet werden können. Die Rückstände absorbieren Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft, wobei als einziges, in geringer Menge verwertbares Salz das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gewonnen werden kann.

Die von den Schwefelcalciumrückständen abgegossene Sodalösung, durch Schwefelnatrium, Ätznatron und Chlornatrium verunreinigt, wird zweckmäßig durch Einleiten von Kohlensäure von dem Ätznatron befreit und mit Weldonschlamm oxydiert, welcher das Schwefelnatrium in Natriumsulfat überführt. Alsdann wird in der Art in kontinuierlichem Betrieb eingedampft, daß in den Thelenschen Pfannen durch ein mit Schaufeln versehenes Rührwerk die ausgeschiedene Soda aus der Mutterlauge und dem Kessel herausbefördert wird. Diese nasse und unreine Soda wird in mit Rührwerk versehenen Trockenapparaten getrocknet. Ein Teil dieser Soda wird aus heißem Wasser umkristallisiert und als Kristallsoda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$) in den Handel gebracht.

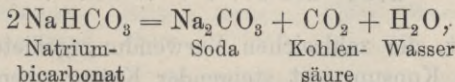
Dem Leblanc-Sodaverfahren ist im Laufe der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein gefährlicher Gegner erwachsen in dem

Solvay-Verfahren oder dem Ammoniaksodaprozeß.

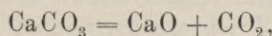
Bereits im Jahre 1838 hatten Dyar und Hemming eine Reaktion gefunden, welche von Honigmann und insbesondere Solvay später fabrikatorisch durchgebildet wurde. Diese Reaktion besteht in der Überführung von Kochsalz in Natriumbicarbonat (saures kohlensaures Natron) durch Ammoniak und Kohlensäure:



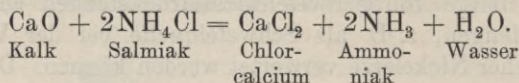
Da aus dem Chlorammonium das Ammoniak immer wieder gewonnen wird, so sind nur die bei der Fabrikation unvermeidlichen Verluste an Ammoniak zu ersetzen, was angesichts der starken Ammoniakproduktion in dem modernen Kokereibetrieb keine Schwierigkeit macht. Auch die bei der Überführung des Natriumbicarbonats in Soda gewonnene Kohlensäure wird natürlich in der Fabrikation wieder verwertet:



während der Rest in Kalköfen durch Glühen von Kalkstein hergestellt wird:



da man ohnehin Ätzkalk zur Zerlegung des Salmiaks braucht:



Bei dem Ammoniaksodaprozeß ist zunächst eine ammoniakalische Kochsalzlösung herzustellen. An Orten, wo natürliche Salzsolen zur Verfügung stehen, können diese direkt in Kolonnenapparaten mit Ammoniakdämpfen, wie sie bei der Zerlegung der Salmiaklösung mit Kalkmilch erhalten werden, gesättigt werden. Diese ammoniakalische Salzlösung wird nun in die sogenannten Carbonisatoren gedrückt, in welchen Kohlensäuregas solange hindurch gepreßt wird, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, also obige Umsetzung verlaufen ist. Das Natriumbicarbonat ist in Wasser erheblich schwerer löslich als Kochsalz und Salmiak; es kristallisiert also während der Carbonisation aus, wird nach deren Beendigung auf Nutschen abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Während das salmiakhaltige Filtrat, wie erwähnt, mit Kalkmilch zersetzt wird, stellt man aus dem Natriumbicarbonat durch Erhitzen Soda her, indem man hierzu geschlossene Thelensche Pfannen benutzt, so daß die entweichenden, Kohlensäure und wenig Ammoniak enthaltenden Gase der Fabrikation nicht verloren gehen.

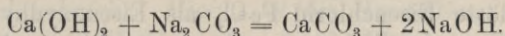
Dieses Ammoniaksodaverfahren ist wesentlich einfacher als der alte Leblancprozeß. Der letztere würde ohne Zweifel schon ganz verdrängt sein, wenn er nicht durch die gleichzeitige Salzsäuregewinnung einen Halt hätte. Der rasche Siegeslauf des Ammoniakprozesses geht am besten aus folgenden Zahlen hervor.

Es produzierte Soda		davon Procente Ammoniaksoda	
England	1852	100 000 t	0
	1880	420 000 t	4
	1894	521 000 t	34,7
Frankreich	1884	127 000 t	44,9
	1894	170 000 t	88,2
Deutschland	1873	52 000 t	0
	1878	42 000 t	20
	1883	115 000 t	51
	1894	250 000 t	84.

Es erübrigt, die zahlreichen Verwendungsgebiete der Soda aufzuführen, deren Konsum mit steigender Kultur ebenso gewaltig zunimmt wie derjenige des Eisens. Dagegen haben wir der Verwendung der Soda als Rohmaterial der Ätznatronfabrikation an dieser Stelle zu gedenken.

Das Ätznatron, NaOH,

wird aus Sodalösung durch Einwirkung von Kalkmilch in mäßiger Wärme hergestellt:

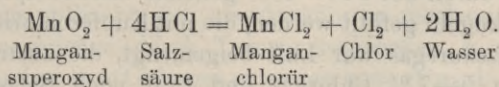


Die erhaltene kaustische Lauge wird von dem kohlen-sauren Kalk abgossen und letzterer mit Wasser ausgewaschen. Das Eindampfen der Lauge erfolgt anfangs im Vakuum in Verdampfapparaten mit sogenanntem Trippeleffekt, wie sie auch zum Konzentrieren des Rohzuckersafts üblich sind. Aus diesen Apparaten fließt die konzentrierte Lösung in eiserne Kessel, in welchen alles Wasser weggedampft und das wasserfreie Ätznatron schließlich geschmolzen wird. Man schöpft die geschmolzene Masse mit eisernen Löffeln in Blechtrommeln, welche luftdicht verschlossen werden. Das Ätznatron, welches schon lange in der Seifen- und Papierfabrikation sowie zum Auswaschen der Karbolsäure aus dem Steinkohlenteer und zu ähnlichen Zwecken der Braunkohlenteer- und Erdölindustrie benutzt wird, hat sein wichtigstes Absatzgebiet in der Teerfarbenindustrie. Es wird, wie weiter unten zu zeigen sein wird, bereits mit Vorteil durch Elektrolyse von Kochsalzlösung hergestellt und unter besonderen örtlichen Verhältnissen wird sogar Soda durch Einleiten von Kohlensäure in Ätznatronlösung hergestellt (vergl. S. 50).

Wir kehren nunmehr zu der Sulfatfabrikation zurück, welche neben dem Sulfat die Salzsäure liefert und haben die Verfahren zu besprechen, nach welchen aus Salzsäure Chlor fabriziert wird. Die wichtigsten dieser Verfahren sind das Weldon- und das Deaconverfahren, denen indes die weiter unten zu besprechenden elektrochemischen Verfahren in wirtschaftlicher Hinsicht dort überlegen sind, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen.

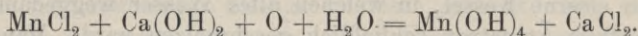
6. Chlor aus Salzsäure, Chlorkalk, Chlorsaure Salze.

Das Weldonverfahren der Chlorbereitung beruht auf der Oxydation der wässerigen ca. 20% HCl enthaltenden Salzsäure zu Chlorgas durch das Mangansuperoxyd MnO_2 , welches in der Natur als Braunstein vorkommt:



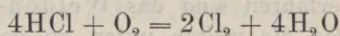
Man führt, da das Chlor alle Metallapparate in kürzester Zeit zerstören würde, diese Operation in aus Sandsteinplatten zusammengefügt Gefäßen aus, in welche Dampf eingeleitet wird. Das Chlorgas wird durch eine Tonrohrleitung der Verbrauchsstelle zugeführt.

Die rückständige Manganchlorürlösung hat man, da für dieses Salz andere Verwertung fehlt und Braunstein sehr teuer ist, mit Erfolg in Mangansuperoxyd zu verwandeln sich bemüht. Zu dem Zweck wird die Manganchlorürlauge mit Kalkmilch zunächst neutralisiert, wobei das gelöste Eisenchlorid FeCl_3 als Eisenoxydhydrat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt wird. Nunmehr filtriert man ab, versetzt die gereinigte Manganchlorürlösung mit einem gewissen Überschuß an Kalkmilch und leitet in turmartigen Gefäßen bei einer Temperatur von etwa 50—70° anhaltend Luft ein. Das gesamte Mangan fällt unter diesen Umständen als braunes kalkhaltiges Mangansuperoxydhydrat $\text{Mn}(\text{OH})_4$ aus, während in der wässrigen Lösung Chlorcalcium enthalten ist:



Das Mangansuperoxydhydrat wird in den Sandsteintrögen mit Salzsäure immer wieder auf Chlor verarbeitet, so daß nur die unvermeidlichen Verluste an Mangan durch Braunstein zu ersetzen sind. Der Nachteil des Prozesses liegt aber darin, daß aus 4 Molekülen HCl nur 1 Molekül Chlor Cl_2 neben 1 Molekül Chlorcalcium CaCl_2 erhalten und außerdem noch Salzsäure zur Auflösung des im Braunstein enthaltenen Eisenoxyds und etwaiger anderer Basen verbraucht wird. In dieser Hinsicht arbeitet rationeller das

Deaconverfahren, welches auf der Oxydation von Salzsäuregas zu Chlorgas durch den Sauerstoff der Luft beruht. Ähnlich wie bei der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) ist es auch hier eine Kontaksubstanz, welche die Einwirkung des Sauerstoffs im Sinne der Gleichung:



ermöglicht. Ganz wie in dem erwähnten Fall erfordert daher auch die Durchführung des Deaconverfahrens die Einhaltung bestimmter Temperaturen, und die Fernhaltung von Verunreinigungen, insbesondere Schwefelsäuredämpfen, von dem als Kontaksubstanz dienenden Kupferchlorid CuCl_2 . Das Salzsäuregas wird daher, um sicher Schwefelsäurefreies Gas zu erhalten, nach dem Vorgang der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg aus rauchender Salzsäure durch Einfließenlassen in Schwefelsäure von ca. 78 % SO_4H_2 in leicht regulierbarem Strom hergestellt und durch auf 370—400° geheizte eiserne Zylinder geleitet welche mit Tonkugeln gefüllt werden, die mit Kupferchlorid imprägniert sind. Dem Salzsäuregas war Luft beigemischt, die austretenden Gase enthalten neben 5—7 % Chlorgas und Luft noch Salzsäuregas, das mit Wasser in üblicher Weise ausgewaschen wird.

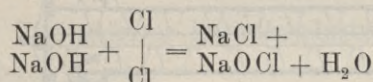
Zur Gewinnung von Chlorgas dient neben den genannten beiden und anderen weniger wichtigen Verfahren die Elektrolyse (s. u.) mit solchem wirtschaftlichem Erfolge, daß den älteren Verfahren eine mehr

lokale Bedeutung zukommt. Immerhin dürfte wenigstens das Deaconverfahren sich noch halten, während das Weldonverfahren schon veraltet ist.

Das Chlorgas wird von einigen Werken verflüssigt und in Bomben in den Handel gebracht. Hierzu ist die Herstellung eines luftfreien Gases, wie es nach Weldon oder durch Elektrolyse erhalten wird, notwendig. Weitaus das meiste Chlor aber wird zur Herstellung von Chlorkalk oder von chlorsauren Salzen benutzt und dazu ist lufthaltiges Gas brauchbar beziehungsweise beim Chlorkalk sogar zur Milderung der heftigen Reaktion notwendig. Bei der Chlorkalkfabrikation verwendet man deshalb Deacongas oder mengt dem nach Weldon oder elektrolytisch gewonnenen Chlorgas Luft bei.

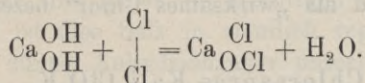
Unterchlorigsaures Natron und Chlorkalk.

Wenn man in kalte verdünnte Natronlauge oder Sodalösung Chlorgas einleitet, so findet im Sinne der Gleichung



die Bildung von Natriumhypochlorit NaOCl (unterchlorigsaurem Natron) neben Chlornatrium statt. Eine derartige Lösung findet zu Bleichzwecken in Papierfabriken usw. umfangreiche Verwendung. Da sie aber nicht transportfähig ist, so wird als transportfähiges Bleichmittel der Chlorkalk hergestellt; dabei ist allerdings zu bemerken, daß größere Konsumenten von Bleichmitteln mehr und mehr dazu übergehen, eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron durch Elektrolyse von Kochsalzlösung an Ort und Stelle sich selbst herzustellen.

Die Bildung des Chlorkalks, welcher als ein gemischtes Salz der Salzsäure HCl und unterchlorigen Säure ClOH angesehen werden kann, bildet sich in ganz analoger Weise aus festem gelöschtem Kalk und Chlorgas:



Kalk- Chlor Chlorkalk Wasser
hydrat

Dieser Vorgang vollzieht sich zweckmäßig in mechanisch betriebenen Apparaten, in welchen durch Transportschnecken A das bei E eingefüllte Kalkhydrat dem Chlorgas entgegen bewegt wird. Die Abbildung zeigt den bewährten Chlorkalkapparat der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg.

Der fertige Chlorkalk fällt durch I in die untere Tasche, aus welcher er direkt in Fässer abgefüllt wird. Man bemerkt auch hier

wieder die Benutzung des Gegenstromprinzips. Trotzdem enthalten die aus diesen Apparaten austretenden Gase noch Spuren von Chlor, welche man zur Fabrikation von chlorsaurem Kali auszunutzen pflegt.

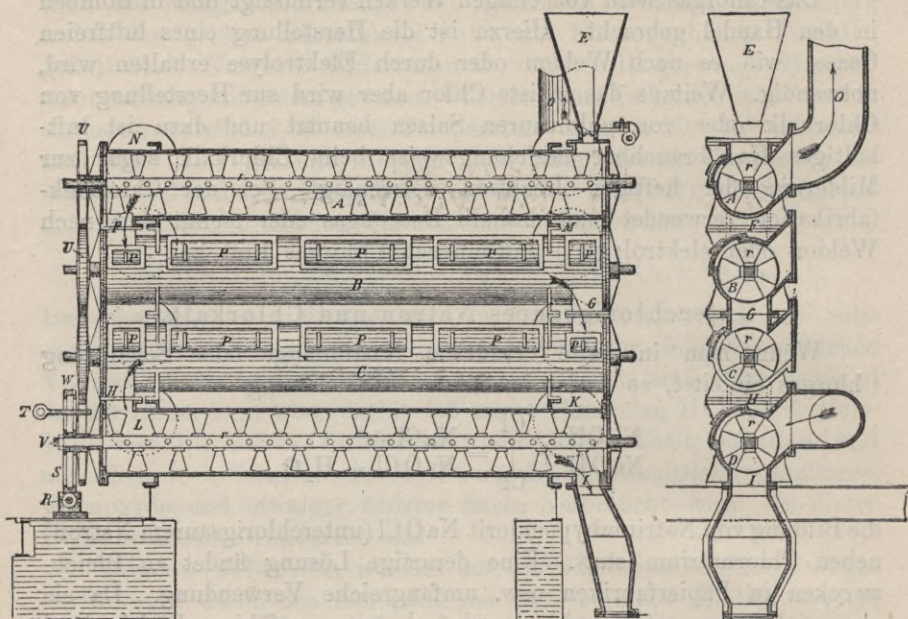
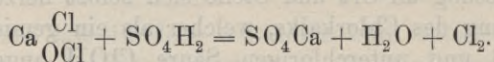


Fig. 13. Chlorkalkapparat der chemischen Fabrik Rhenania

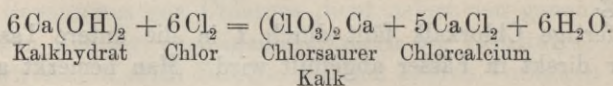
Die bleichende Wirkung des Chlorkalks beruht darauf, daß seine verdünnte wässrige Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure Chlor entwickelt:



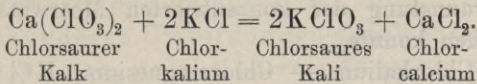
Die Menge des durch Säuren aus Chlorkalk in dieser Weise entwickelten Chlors wird als „wirksames Chlor“ bezeichnet und beträgt 25 % und mehr.

Chlorsaures Kali ClO_3K .

Das Chlorgas wird ferner benutzt zur Darstellung chlorsaurer Salze. So weit dazu nicht die elektrochemischen Prozesse (vergl. S. 48) benutzt werden, leitet man Chlor in Kalkmilch ein, welche sich in mehreren hintereinander geschalteten, mit Rührwerk versehenen, Absorbern befindet. Dabei entsteht eine wässrige Lösung von chlorsaurem Kalk und Chlorealcium



Diese Lösung wird alsdann mit soviel Chlorkalium versetzt, daß das chlorsaure Calcium damit in chlorsaures Kali und Chlorcalcium sich umsetzt:



Aus dieser Lösung kristallisiert das in kaltem Wasser schwer lösliche Chlorsaure Kali aus, beim Calcinieren der Mutterlauge wird Chlorcalcium erhalten.

Es wurde mehrfach erwähnt, daß neben den im vorstehenden beschriebenen Fabrikationsverfahren die elektrochemische Zerlegung von Kochsalzlösungen sich schnell eine hervorragende Bedeutung verschafft hat. Erheblich größer ist aber noch die Bedeutung der Elektrolyse des Chlorkaliums. Da die Verfahren bei der Elektrolyse dieser beiden Salze im wesentlichen identisch sind, so werden wir dieselben weiter unten gemeinsam besprechen und haben uns nunmehr zunächst mit der

7. Staßfurter Kalisalzindustrie

zu beschäftigen, deren Erzeugnisse nicht nur wegen ihrer Bedeutung für die Landwirtschaft, sondern auch als Rohstoffe für wichtige Erzeugnisse der chemischen Industrie, insbesondere die Pottasche und das Ätzkali Interesse haben.

Die Staßfurter Salzlager sind in langen geologischen Zeiträumen durch Eintrocknen prähistorischer Meeresteile entstanden. Da indessen die auch große Teile der norddeutschen Tiefebene bedeckenden Salzlager bis zu 900 m mächtig sind, so muß man annehmen, daß in den verdunstenden Meeresteil fortgesetzt salzhaltige Zuflüsse sich ergossen haben. Gemäß dem oben (S. 26) über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers mitgeteilten, kristallisieren zuerst das schwefelsaure Calcium (als Anhydrid CaSO_4) und das Kochsalz NaCl als die schwerlöslichsten Salze aus. Die geologisch ältesten Schichten der Staßfurter Salze sind daher die mächtigen Lager des sog. älteren Steinsalzes; dabei ist dies Salz in ziemlich regelmäßigen Abständen (8—9 cm) durch dünne Anhydridbänder unterbrochen. Nimmt man an, daß diese offenbar durch wechselnde Temperaturen und Konzentrationen bedingten periodischen Änderungen der jährlichen Regenzeit ihre Entstehung verdanken, so würde nach der Zahl dieser Bänder die Bildungszeit der Salzlager sich auf ca. 10000 Jahre berechnen. Nachdem Anhydrid und Steinsalz auskristallisiert waren, begann die Ablagerung der leichter löslichen Kali- und Magnesiumsalze, deren unterste Lager natürlich noch reichlich Steinsalz enthalten. Die wichtigsten so gebildeten Salze sind

1. Polyhalit, Kalium — Magnesium — Calciumsulfat = $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

2. Kieserit, Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot H_2O$ (geht an der Luft unter Wasseraufnahme in Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ über, welches Salz bei der Verdunstung der konzentrierten Meerwasser-Mutterlauge nicht entstehen konnte),
3. Carnallit, Chlorkalium — Chlormagnesium, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dient zur Chlorkaliumfabrikation.

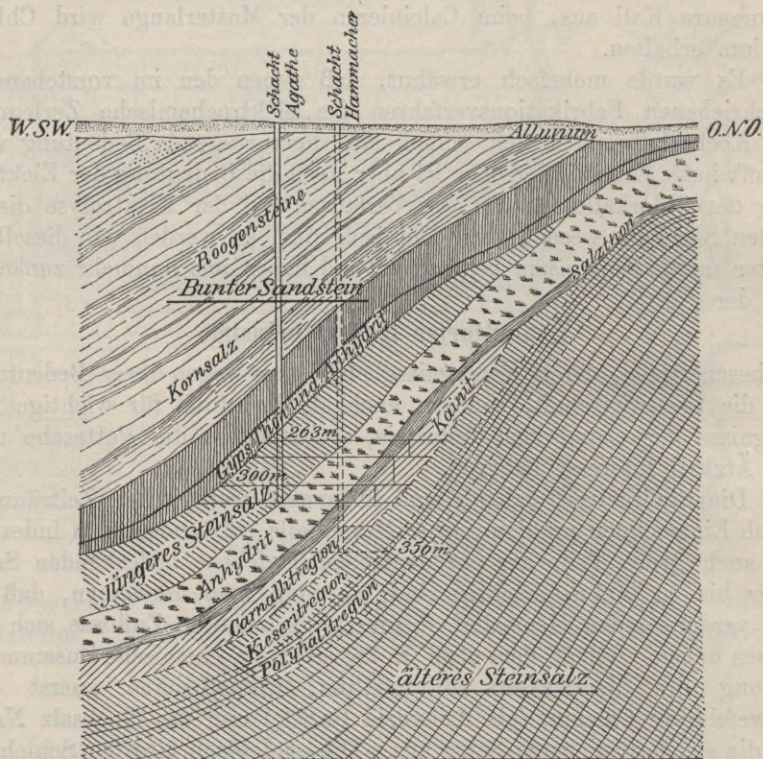


Fig. 14. Querprofil durch Neustadt.

Über diesem Lager liegt der sogenannte Salztouren, welcher die Tagwasser daran hinderte, die Salzlager auszuwaschen. Bei einer erneuten Überflutung der Staßfurter Lager durch Meerwasser hat dann die Bildung eines zweiten Salzlagers begonnen, so daß über dem erwähnten Salztouren an vielen Stellen Anhydrit und jüngerer Steinsalz liegen. Dieser jüngere Meeresteil ist nicht ganz eingedunstet und hat daher keine Kaliablagerungen veranlaßt.

Für das Verständnis der gegenwärtigen Lagerungsverhältnisse ist nun zu beachten, daß dieses ganze mächtige Salzlager nach seiner Ablagerung in ursprünglich horizontalen Schichten

- a) der Gebirgsfaltung unterworfen war, daher nicht mehr überall horizontal, sondern sattelartig sich erhebend und wieder senkend gelagert ist, und
- b) daß es sekundären Umbildungen durch Wassereinbrüche unterworfen war, welche einerseits an vielen Stellen die leicht löslichen Kalisalze weggelaugt, andererseits Salzablagerungen und Neubildung anderer Salztypen auf sekundärer Lagerstätte veranlaßt haben.

Zu diesen letzteren gehören folgende technisch wichtige Salze:

4. Sylvinit, Chlornatrium — Chlorkalium, $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (wird roh als Düngesalz abgesetzt),
5. Schönit, Magnesiumsulfat — Kaliumsulfat, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,
6. Kainit, Kaliumsulfat — Magnesiumsulfat — Magnesiumchlorid, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2$. Auch dieses wichtigste Salz der sekundären Gruppe, mit Kochsalz verwachsen, dient roh gemahlen als Düngemittel.

Die Auffindung dieser Kalilager erfolgte gelegentlich einer von dem preußischen Bergfiskus im Jahre 1839 bei Staßfurt unternommenen Bohrung auf Steinsalz. Da man aus dem Auffinden der unerwarteten Magnesia und Kalisalze richtig auf tiefer liegende Steinsalzlager schloß, wurde diese Bohrung 1852 fortgesetzt und hier, wie bei einem 1858 von dem anhaltinischen Fiskus in Leopoldshall niedergestoßenen Bohrloche alsbald die Bedeutung der Kalisalzvorkommen erkannt. An deren Ausbeutung beteiligte sich nach der im Jahre 1868 erfolgten Aufhebung des Salzmonopols in großem, neuerdings leider zu großem Umfange die Privatindustrie, nachdem bereits im Jahre 1861 Frank die erste Chlorkaliumfabrik errichtet hatte. Denn die außerordentlich hohe volkswirtschaftliche Bedeutung der Kaliablagerungen, eines Naturschatzes, über den in ähnlichem Umfange nur Deutschland verfügt, besteht ebensowohl in der Gewinnung billiger Kalidüngesalze für die Landwirtschaft, (welche in Deutschland soviel Kalisalze verbraucht als das gesamte Ausland zusammen,) wie in der Möglichkeit, aus den Staßfurter Salzen alle jene Kaliverbindungen in beliebig großem Umfange herzustellen, welche industrielle Bedeutung haben. Die auf landwirtschaftlichem Gebiete gemachten Fortschritte (hohe Erträge insbesondere beim Zuckerrübenbau und auf leichten Sandböden) können hier nur angedeutet werden; die Bedeutung der Kalilager für die chemische Industrie geht aus dem Folgenden hervor.

Chlorkalium KCl.

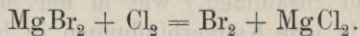
In ähnlicher Weise, wie das Chlornatrium das wichtige Rohmaterial für die Herstellung von Sulfat, Soda und Ätznatron ist, hat durch die Auffindung der Kalilager die analoge Wichtigkeit bei der Her-

stellung von Kaliverbindungen das Chlorkalium erhalten. Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts war das nicht der Fall. Zu jener Zeit mußte das in der Asche verbrannter Pflanzen vorkommende kohlen-saure Kali zu derartigen Zwecken benutzt werden; aber wenn damals aus den Rüben der Provinz Sachsen erhebliche Mengen Pottasche gewonnen wurden, so geschah das auf Kosten des in der Ackererde enthaltenen Kalis, nach dessen Erschöpfung Krankheiten der Rüben auftraten, deren Heilung, durch die Arbeiten Liebig's vorbereitet, durch die Staßfurter Kalisalze erzielt werden konnte.

Das Chlorkalium wird in den Staßfurter Werken aus dem oben erwähnten Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Wenn man dieses Doppelsalz in heißem Wasser löst, so kristallisiert beim Erkalten das meiste Chlorkalium aus, während eine wenig Chlorkalium haltende Chlormagnesiumlösung verbleibt. Die letztere läßt beim Eindampfen den Rest des Chlorkaliums als $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, d. h. als künstlichen Carnallit auskristallisieren, welcher mit natürlichem Carnallit gemengt in die Fabrikation erneut eintritt. Die Chlormagnesium haltenden Mutterlaugen enthalten Brommagnesium und werden auf Brom verarbeitet. Die erst erwähnten Chlorkaliumkristallisationen werden zur Entfernung anhaftenden Chlormagnesiums und Chlornatriums mit Wasser gewaschen und in Thelenpfannen getrocknet. Sie enthalten alsdann 80 % KCl und sind in diesem Zustande rein genug für die meisten Verwendungszwecke, nämlich die Herstellung von Pottasche, Kaliumchlorat, Kalisalpeter, sowie als Düngemittel in sehr weit entfernten Gegenden, welche die Transportkosten der Kalirohsalze nicht zahlen können.

Brom Br_2 .

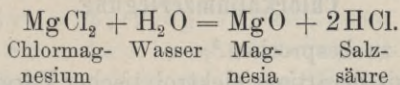
Die Abscheidung des Broms aus den Chlormagnesiumlauge[n] der Chlorkaliumfabrikation erfolgte früher allgemein durch Einleiten von Chlorgas in die erwärmten Lauge[n], welches aus dem Brommagnesium das Brom abscheidet:



Das Brom destilliert über und wird in Vorlagen gesammelt. Neuerdings wird auch dieser Prozeß elektrolytisch ausgeführt. Bemerkenswert ist übrigens, daß sehr erhebliche Mengen von Brom, das zur Herstellung des medizinisch wichtigen Bromkaliums sowie gewisser Farbstoffe benutzt wird, auch in Nordamerika aus bromhaltigen Mutterlauge[n] von Salinen produziert wird.

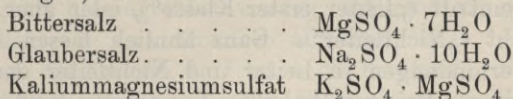
Ein Schmerzenskind der Chlorkaliumfabrikation sind noch die in gewaltigen Quantitäten entstehenden, von dem Bromgehalt befreiten Endlauge[n] von Chlormagnesium, welche im Verein mit den anderweitigen, aus dem Gruben- und Fabrikbetrieb stammenden Salzlösungen,

den benachbarten Flußläufen zugeführt, zu Beschwerden reichlichen Anlaß geboten haben. Man ist daher fortgesetzt bemüht, eine Verwertung dieser Laugen aufzufinden, und calciniert dieselben zu dem Zweck beispielsweise nach einem Verfahren des Salzbergwerks Neustaßfurt, wobei Salzsäure und Magnesia erhalten werden:



Die Magnesia findet an Stelle von Kalkmilch in solchen Betrieben vorteilhafte Verwendung, welche schwefelsäurehaltige Flüssigkeiten zu neutralisieren haben und dabei die Bildung des schwer löslichen schwefelsauren Kalks vermeiden wollen (s. z. B. unter Anthrachinon).

Auch die unter dem Carnallit vorkommenden Salze werden nach speziellen Methoden, die hier nicht besprochen werden können, einer weiteren chemischen Umformung in den Fabrikbetrieben der Kaliindustrie unterzogen, welche z. B.



in großem Umfange herstellen.

Im Jahre 1898 betrug die Produktion an Rohkalisalzen nahezu 2 000 000 t. Hiervon wurden rund 1 148 000 t als Rohsalz vom Kalisyndikat verkauft, welches daneben

177 983 t	Chlorkalium (80 %)
17 781 t	Kaliumsulfat (90 %)
10 535 t	Kaliummagnesiumsulfat calciniert (48 %)
914 t	" " " kristallisiert (40 %)

absetzte.

Während die Verwendung des Chlorkaliums zur Herstellung des Kalisalpers weiter unten zu besprechen sein wird, verfolgen wir hier zunächst nur seine Verarbeitung auf Kaliumsulfat, Pottasche und Ätzkali. Die Umsetzung des Chlorkaliums mit Schwefelsäure zu Kaliumsulfat und Salzsäure, sowie die Überführung des Kaliumsulfats in kohlen-saures Kali (Pottasche) nach dem Leblancverfahren hat sich in Anlehnung an die bei den entsprechenden Natriumsalzen übliche Arbeitsweise alsbald eingebürgert, nachdem die Fabrikation des 80prozentigen Chlorkaliums begonnen hatte. Zur Zeit aber müssen diese Verfahren in ihrer Anwendung auf Kalisalze als veraltet gegenüber der Elektrolyse bezeichnet werden. Denn derselbe elektrische Strom, welcher ein Molekül Chlornatrium zerlegt und daraus ein Molekül Ätznatron (NaOH , Molekulargewicht 40) liefert, erzeugt auch aus einem Molekül Chlorkalium ein Molekül Ätzkali (KOH , Molekulargewicht 56). Dieser Umstand hat der Elektrolyse schon zu einer

Zeit Eingang in die Ätzkaliindustrie verschafft, als dieselbe beim Ätznatron noch für unökonomisch gehalten wurde. Es ist daher hier der Ort,

8. Die elektrochemischen Prozesse der Kochsalz- bzw. Chlorkaliumzerlegung

im Zusammenhang zu besprechen.¹⁾

Zum Verständnis derartiger elektrolytischer Vorgänge möge einiges Allgemeine vorangeschickt werden. Leitet man durch ein Metall oder einen Kohlenstab oder einen Kohlenfaden einen elektrischen Strom, so findet eine chemische Veränderung der leitenden Substanz nicht statt. Selbst wenn man den Strom so stark wählt, daß der Leiter bis zum Glühen erhitzt wird (wie dies z. B. in den Birnen der Glühlampen geschieht), tritt eine chemische Veränderung nicht ein. Demgemäß leiten alle chemischen Elemente, wenn überhaupt, den elektrischen Strom stets in der Weise, daß dabei eine chemische Zerlegung nicht eintritt („Leiter erster Klasse“), oder aber sie leiten ihn überhaupt nicht („Nichtleiter“). Ganz ähnlich lassen sich auch die chemischen Verbindungen in Leiter und Nichtleiter des elektrischen Stromes einteilen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind fast alle Verbindungen Nichtleiter, so: das Wasser, die festen Salze, die reinen Säuren und Basen. Alle Verbindungen, welche sich bei höheren Temperaturen schmelzen lassen, erlangen im geschmolzenen Zustande die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Ferner zeigt es sich, daß die meisten Salze, Säuren und Basen in ihren Auflösungen in Wasser ebenfalls die Fähigkeit erlangen, den Strom zu leiten. Betrachtet man nun aber die Eigenschaften dieses Leitungsvermögens etwas näher, so findet man, daß es sich in wesentlichen Punkten von demjenigen der Leiter erster Klasse unterscheidet. Der elektrische Strom bringt wohl auch hier Erwärmung hervor, aber gleichzeitig findet eine Abscheidung der näheren Bestandteile der vom Strome durchflossenen Substanzen statt, sofern diese überhaupt Leitvermögen erlangt haben. Es zeigt sich, daß die Leitung nur unter gleichzeitiger Abscheidung der chemischen Bestandteile stattfinden kann. Derartige Leiter heißen „Leiter zweiter Klasse“ oder „Elektrolyte“. Man besitzt also in dem elektrischen Strom ein hervorragendes technisches Hilfsmittel, um aus Elektrolyten (geschmolzenen Substanzen, wässrigen Lösungen) deren chemische Bestandteile isolieren zu können. Diesen Vorgang nennt man Elektrolyse. Um den Strom in eine geschmolzene oder wässrige Flüssigkeit einleiten zu können, verwendet man Spitzen oder Platten, welche man in die Flüssigkeit eintaucht, und die aus Leitern erster Klasse (Metallen, Kohle) hergestellt sind,

1) Das folgende Kapitel ist von Herrn Prof. Dr. R. Lorenz-Zürich verfaßt.

so daß eine Abnutzung derselben nicht oder nur möglichst wenig stattfindet. Diese Platten werden mit den Drähten der elektrischen Stromzuführung verbunden. Man nennt sie Elektroden, während das Gefäß, in welches sie eintauchen, und in dem also die Elektrolyse stattfindet, gleichgültig von welcher speziellen Form und Gestalt es sei, mit dem Namen „elektrolytischer Trog“ (Elektrolyseur, Zelle) belegt wird. Da der elektrische Strom darin besteht, daß die positiv geladenen elektrischen Teilchen (Elektronen) in der einen Richtung fließen, während gleichzeitig die negativ geladenen elektrischen Teilchen (Elektronen) in der entgegengesetzten Richtung den Leiter durchströmen, so wird sich also auch dieser Vorgang durch die Elektroden in den Elektrolyten hinein fortsetzen. Man ist dahin übereingekommen, die Stromrichtung als die Richtung der Bewegung der positiven elektrischen Teilchen festzusetzen. Demgemäß werden sich die beiden Elektroden ihrem Wesen nach voneinander unterscheiden. An der einen Elektrode wird die Stromrichtung eine solche sein, daß die positiven elektrischen Teilchen in die Flüssigkeit hineingeführt werden, während sie gleichzeitig an der anderen Elektrode aus derselben abfließen. Man nennt daher die erstere Elektrode die Anode, die letztere die Kathode. Betrachtet man nun die Reaktionen, welche bei der Elektrolyse vor sich gehen, so findet man die höchst bemerkenswerte Tatsache, daß dieselben vom Strome ausschließlich an den Elektroden ausgelöst werden, niemals innerhalb der Elektrolyte. Ferner findet man, daß bestimmte chemische Bestandteile stets an der Anode, andere wieder an der Kathode abgeschieden werden. Der Fall, daß ein chemischer Bestandteil einmal an der Anode, das andere Mal an der Kathode abgeschieden würde, ist unbekannt. Man nennt die chemischen Bestandteile, welche an den Elektroden abgeschieden werden, nach Faraday Ionen und zwar diejenigen, welche an der Anode zum Vorschein kommen: Anionen und diejenigen der Kathode: Kationen. Als Kationen fungieren die Metalle, als Anionen die Säureradikale. Sowohl einfache wie zusammengesetzte Radikale können als Ionen fungieren. Um die Ionen zu bezeichnen, setzt man über das chemische Symbol ein positives oder negatives Zeichen. So z. B. sind die Ionen des Kaliumchlorids K^+ und Cl^- , diejenigen der Schwefelsäure H^+ , H^+ und $(SO_4)^{-}$, diejenigen des Ätznatron Na^+ und $(OH)^-$ und diejenigen des Wassers H^+ und $(OH)^-$.

Die mit + bezeichneten sind Kationen, die mit - bezeichneten sind Anionen. Zahlreiche Gründe sprechen dafür, daß die Ionen bereits als solche fertig vorgebildet in den Elektrolyten vorhanden sind und daß sie nicht erst durch den Vorgang der elektrolytischen Abscheidung während des Stromdurchganges an den Elektroden gebildet werden (Ionentheorie). Das Ion in der Flüssigkeit besteht nach der Ionentheorie aus einer Verbindung des in seine Radikale zerfallenen chemischen Körpers mit den elektrischen Elementarteilchen.

(Elektrolytische Dissoziation). Der Vorgang der Abscheidung an den Elektroden besteht darin, daß das Ion seines elektrischen Elementarquantums beraubt wird, wodurch das Radikal als solches zum Vorschein kommt. Da nun der elektrische Strom in einer Bewegung der elektrischen Elementarteilchen besteht und diese in den Flüssigkeiten, wie erwähnt, mit den chemischen Radikalen zu Ionen verbunden sind, so müssen diese Ionen während der Elektrolyse in den beiden verschiedenen Richtungen der Strombewegung mitwandern, eine Erscheinung die man die „Überführung“ oder „Wanderung der Ionen“ nennt. Diese bedingt, daß bei der Elektrolyse neben der Abscheidung noch andere Vorgänge stattfinden, die z. B. in einer Entmischung des ursprünglichen Elektrolyten sich äußern können. Für die technische Durchführung von elektrolytischen Prozessen sind diese von wesentlicher, meist erschwerender, doch auch vielfach nützlicher Bedeutung. Auch finden bei der Elektrolyse vielfach Anhäufungen von Ionen oder von Ionen liefernden Stoffen an den Elektroden statt („Polarisation“), welche Veranlassung zu sog. „Gegenströmen“ oder „elektrolytischen Gegenspannungen“ werden, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann. Es sei nur erwähnt, daß alle diese Umstände zusammen auch in die Fragen der Rentabilitätsberechnungen elektrolytischer Verfahren mit eingreifen und zwar so sehr, daß es technisch sehr wesentlich ist, diese „Faktoren der Elektrolyse“ bei jedem einzelnen Prozesse möglichst genau kennen zu lernen, auszuforschen, durchzuarbeiten. Derartige Studien mit denen sich der „Elektrochemiker“ im Fabriklaboratorium zu beschäftigen hat, sind vielfach mit nicht geringen Kosten verknüpft, doch werden diese reichlich durch die daraus resultierenden Erfolge wieder eingebracht. Die meisten größeren elektrochemischen Werke arbeiten mit Wasserkraften, doch sind auch beträchtliche Anlagen auf billige Braunkohlen (Bitterfeld) sowie auf Steinkohlen (England) begründet, ja neuerer Zeit ist man mit Versuchen beschäftigt die Gichtgase der Hochöfen als Kraftquelle auszunutzen. Der Verbrauch an elektrischer Energie ist mit den elektrochemischen Prozessen in ganz bestimmter Weise naturgesetzlich verknüpft. Die Menge der durch einen Stromkreis hindurchfließenden Elektrizität wird nach „Coulombs“ gemessen. Um ein Grammäquivalent irgend eines beliebigen Stoffes abzuschneiden sind 96540 Coulombs erforderlich (Gesetz von Faraday). Diese Quantität von Elektrizität wird mit F (Faraday) bezeichnet. Die Stromstärke ist diejenige Menge Elektrizität, welche in der Sekunde durch jeden Querschnitt des Stromkreises fließt. Dieselbe wird in Ampères gemessen. Demgemäß ist ein Coulomb = einer Ampèresekunde. Weder mit der Stromstärke, noch mit der Strommenge allein ist jedoch der Verbrauch an elektrischer Energie gegeben. Vielmehr ist zur Überwindung der Leitungswiderstände und zur Ausführung der elektro-

lytischen Vorgänge überhaupt stets noch eine bestimmte Spannung des elektrischen Stromes erforderlich, welche für die verschiedenen auszulösenden chemischen Prozesse ebenfalls mit diesen naturgesetzlich verknüpft ist. (Gesetze von Gibbs-Helmholtz und Helmholtz-Nernst.) Das Mindestmaß der zur Auslösung eines bestimmten elektrolytischen Vorganges erforderlichen Spannung nennt man die „Zersetzungsspannung“. Es ist jedoch aus den oben angedeuteten zur Elektrolyse hinzutretenden Umständen in der Praxis fast immer erforderlich, vielfach nicht unbeträchtlich über die Zersetzungsspannung hinaufzugehen (Betriebsspannung). Die elektrische Spannung wird in „Volt“ gemessen. Die elektrische Energie setzt sich zusammen aus den Faktoren: Spannung \times Strommenge = Volt \times Coulomb oder was dasselbe ist (siehe oben): Spannung \times Stromstärke \times Zeit = Volt \times Ampère \times Sekunden. Das Produkt Volt \times Ampère heißt die „Leistung“ des elektrischen Stromes und führt den Namen „Watt“. (1 Volt \times 1 Ampère = 1 Watt.) 1000 Watt werden mit dem Namen „Kilowatt“ bezeichnet. 736 Watt sind eine Pferdestärke (P. S.) entsprechend einer Leistung von 75 Kilogrammtern in der Sekunde. In der Praxis rechnet man die elektrische Energie nicht nach Volt-Ampère-Sekunden (Wattsekunden) sondern nach Kilowattstunden, zuweilen auch nach Kilowatttagen. Da die Stunde 3600 Sekunden umfaßt, so ist also eine Kilowattstunde = 3600000 Volt-Ampèresekunden. Alle hier angeführten Angaben kommen bei Kostenüberschlägen in Frage.

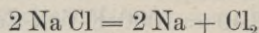
Folgendes Beispiel möge lediglich zur Erläuterung derartiger Rechnungsoperationen hier angenommen werden: Es soll eine Anlage auf elektrolytisches Ätznatron errichtet werden, welche täglich 100 kg Ätznatron produziert, wie viel Energie ist hierzu erforderlich?

Um dies zu berechnen ist zunächst auszurechnen, wie viel Gramm-äquivalente 100 kg Ätznatron sind. Das Äquivalentgewicht des Ätznatrons ist 40.06 mithin sind 100 kg = 2.49 Kilogramm-äquivalente Ätznatron. Da von F-Coulomb ein Gramm-äquivalent abgeschieden wird, so sind mithin 2.49×1000 F-Coulombs zur Abscheidung dieser Menge erforderlich. Die Zersetzungsspannung des Kochsalzes beträgt etwa $2\frac{1}{2}$ Volt hingegen möge der folgenden weiteren Berechnung eine Betriebsspannung von 5 Volt zugrunde gelegt werden. Die zur Darstellung von 100 kg Ätznatron erforderliche Energie nimmt jetzt die Gestalt an von $5 \times 2,49 \times 1000$ F-Volt-Coulombs, d. i. $5 \times 2,49 \times 96540 \times 1000$ Volt-Ampèresekunden oder $5 \times 2,49 \times 96540$ Kilowattsekunden. Hieraus können wir ohne weiteres die erforderliche Leistung berechnen, da unser Prozeß wie angenommen die gewünschte Menge Ätznatron in 24 Stunden produzieren soll. Wir haben zu diesem Zweck die soeben gefundene Energie durch 24 Stunden (24×3600 Sekunden) zu dividieren. Hieraus ergibt sich die Leistung von 27.82 Kilowatt oder 37.79 elektr. Pferdestärken. An dieser

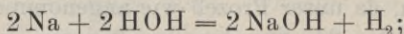
Zahl sind aber noch eine Reihe von Korrekturen anzubringen. Erstens ist zu berücksichtigen, daß von der Leistung der Kraftquelle (Wasserkraft oder Dampfmaschine) bis zur elektrischen Leistung einiges verloren geht, und zweitens wird auch die Leistung des Stromes in den Bädern nicht völlig ausgenutzt werden. Nehmen wir an, die elektrische Leistung betrage nur 80 % von der ursprünglichen mechanischen Leistung und die Leistung in den Bädern betrage nur 60 % der theoretischen Leistung, so haben wir unsere erhaltene Zahl durch $0,8 \times 0,6$ zu dividieren, woraus sich eine notwendige Leistung von 78.72 P. S. ergeben würde. Bei der vorstehenden Rechnung sind nunmehr außer dem Ätznatron sämtliche neben diesem bei der Elektrolyse gebildeten Produkte inbegriffen, indem diese mit derselben Energie gleichzeitig mit dem Ätznatron erzeugt werden. Sie zeigt ferner, wie sehr es bei elektrochemischen Anlagen einerseits auf den Nutzeffekt der mechanischen und elektrotechnischen Teile sowie auf den Nutzeffekt in den Bädern ankommt. Da die mechanischen Nutzeffekte durch die Entwicklung des modernen Maschinenbaues und der Elektrotechnik schon auf das äußerste gesteigert sind und überdies von den liefernden Firmen garantiert werden, so liegt der Schwerpunkt der kaufmännischen Kalkulation meist in den viel weniger im voraus zugänglichen Nutzeffekten des elektrochemischen Teiles. Nur dort, wo sehr billige Kräfte zur Verfügung stehen, wird man über diesen Teil der Rechnung etwas freier verfügen können. In ganz ähnlicher Weise, wie man an dem Nutzeffekte einer Maschine den Grad ihrer Vollkommenheit erkennen kann, ebenso erkennt der Fachmann an dem Nutzeffekt eines elektrochemischen Prozesses direkt die Summe des Fleißes, die auf sein Studium, seine Durchbildung, verwendet worden ist.

Die elektrolytische Zerlegung der Alkalichloride.

Für die elektrolytische Zerlegung der Alkalichloride kommt in der Praxis das Natriumchlorid und das Kaliumchlorid in Betracht. Diese beiden Salze können einerseits in geschmolzenem Zustande elektrolysiert werden, andererseits in wässriger Lösung. Je nach dem angewandten Verfahren und den Apparaten erhält man hierbei Chlor und die Metalle Natrium oder Kalium



oder Chlor und Ätznatron oder Ätzkali, letztere Produkte durch Wasserzerlegung entstanden:



oder ferner die Einwirkungsprodukte von Chlor auf Ätznatron oder Ätzkali, nämlich die Hypochlorite oder Chlorate. (s. oben.) Zunächst seien die weitaus wichtigeren Verfahren auf wässrigem Wege charakterisiert.

Hypochlorit.

Elektrolysiert man eine wässrige Lösung von Kochsalz oder Chlorkalium zwischen unangreifbaren Elektroden, so wird an der Anode zunächst Chlor, an der Kathode das Metall abgeschieden. Da letzteres in der wässrigen Lösung unbeständig ist, so setzt es im Momente der Abscheidung an der Kathode sofort eine äquivalente Menge Wasserstoff in Freiheit, während sich gleichzeitig in der Umgebung der Kathode Ätzalkalilauge ansammelt. Dieses Ätzalkali gelangt alsbald durch die Strömungen, welche in dem Elektrolyten herrschen bis zur Anode und reagiert mit dem dort abgeschiedenen Chlor zunächst unter Bildung von Hypochlorit und im weiteren Verlaufe des Processes von Chlorat. Würde ein derartiger elektrolytischer Prozeß glatt verlaufen, so würde, wie aus dem soeben dargelegten ersichtlich ist, schließlich an der Kathode lediglich Wasserstoff resultieren, während an der Anode keinerlei Gas auftreten dürfte. Tatsächlich wird auch bei diesen Verfahren an der Anode kein Chlor frei, es wird völlig von dem von der Kathode herüberkommenden Alkali gebunden. Allein, wenn der Elektrolyt sich mehr und mehr mit Hypochlorit (und eventuell mit Chlorat) anreichert, tritt neben der Elektrolyse des Alkalichlorids eine Zersetzung des vorhandenen Wassers auf, welche mit steigendem Gehalte an Hypochlorit (und Chlorat) im Elektrolyten zunimmt, und sich darin äußert, daß an der Anode Sauerstoff entwickelt wird. An der Kathode bewirkt die Wasserzersetzung keine Veränderung, indem dieselbe ebenso wie die Alkalichlorid-elektrolyse die Entbindung von Wasserstoff zum Gefolge hat. Wird aber an der Anode Sauerstoff entwickelt, so wird gleichzeitig eine dieser äquivalente Menge Chlor weniger entstehen und demgemäß mit dem Alkali verschwinden, oder mit anderen Worten die Quantitäten Hypochlorit, welche in der Zeiteinheit an der Anode bei diesen Prozessen gebildet werden, müssen im Verlaufe der Elektrolyse in dem Maße, als an der Anode Sauerstoff entwickelt wird, mehr und mehr abnehmen. Hierzu kommt noch, daß durch den an der Kathode freiwerdenden Wasserstoff des weiteren eine Reduktion des Hypochlorits zu dem ursprünglich verwendeten Alkalichlorid stattfindet. Es kann daher bei diesem Prozesse immer nur eine bestimmte Konzentration an Hypochlorit im Elektrolyten erreicht werden, die von der Art der Führung desselben abhängt. Der Gegenstand aller Apparatkonstruktionen, Patente und erfinderischer Gedanken auf diesem Gebiete besteht daher darin, die Ausbeute an Hypochlorit möglichst groß und günstig zu gestalten und zwar in zweierlei Hinsicht. Erstens in Rücksicht auf die Stromausbeute d. h. auf den Anteil an elektrischer Energie, welche zur Bildung von Hypochlorit verwendet wird und zweitens in Rücksicht auf den Grad der Anreicherung an Hypochlorit, welcher in

der ursprünglichen Flüssigkeit zu erreichen ist. Je nach dem Zwecke, zu welchem das Hypochlorit verwendet werden soll, legen die verschiedenen Verfahren manchmal mehr Wert auf starke Anreicherung, so lange eine solche noch mit einigermaßen guten Stromausbeuten möglich ist, manchmal hingegen mehr auf die bessere Ausnutzung der Stromenergie unter Verzicht auf die äußersten Konzentrationen bei der Anreicherung.

Auf die Konstruktion der Apparate kann füglich hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die notwendige Durchmischung des Elektrolyten dadurch bewerkstelligt wird, daß derselbe in Zirkulation versetzt wird. Die elektrolytische Hypochloritlauge, welche eine ausgezeichnete Bleichkraft besitzt, wird dann vielfach direkt zur Bleicherei geleitet; dort wird sie ihres Hypochloritgehaltes durch den Bleichprozeß mehr oder weniger beraubt und zirkuliert dann in diesem Zustande wieder in den elektrolytischen Apparat zurück, um dort wieder zu Hypochloritlauge „regeneriert“ zu werden.

Chlorat.

Elektrolysiert man eine Alkalichloridlösung zwischen unangreifbaren Elektroden, weit über jene Stadien hinaus, bei welchen (wie oben beschrieben) Hypochlorit gebildet wird, so erhält man Chlorat, indem das zuerst gebildete Hypochlorit nach und nach völlig in Chlorat umgewandelt wird. Dieser Vorgang kann unterstützt werden durch höhere Temperatur oder durch eine geringe Alkalität der Lauge, sowie ferner durch die angewendeten Strom- und Spannungsverhältnisse bei der Elektrolyse. Hieraus folgt, daß die Darstellungsmethoden des elektrolytischen Chlorats im Prinzip nicht wesentlich verschieden sind von denen des Hypochlorits. Als Anodenmaterial kann bei diesem Verfahren nur Platin bzw. Platiniridium verwendet werden, nichts destoweniger hat das Verfahren sich gegenüber dem chemischen fast überall zum Nachteil des letzteren bewährt. Um bei den Anlagekapitalien nicht allzuviel Platin investieren zu müssen, ist man bestrebt, derartige Elektroden aus möglichst dünnen Platinfolien oder Platindrähten herzustellen.

Da Kaliumchlorat schwer löslich ist, kristallisiert es beim Abziehen der heißen Lauge aus, während noch unverwandelt Kaliumchlorid zurückbleibt. Das umgekehrte findet bei der Darstellung des leicht löslichen Natriumchlorats, statt eines Salzes, welches erst seit Auffindung des elektrochemischen Verfahrens fabriziert werden kann. Hier kristallisiert das Kochsalz zuerst. Nach einer Statistik von Swan bestehen in Europa sieben elektrochemische Chloratwerke (1900—1901): Chedde; St. Michel le Maurienne; Vallorbe; Manboe; Alby; Golling; Turgi. Dieselben verfügen über 28000 Pferdekräfte und erzeugten ca. 9000 Tonnen elektrolytisches Chlorat.

Perchlorat.

Setzt man die Elektrolyse der Alkalichloride noch weiter als bis zum Chlorat fort, so entsteht Perchlorat NaClO_4 . Dieser Prozeß wird jedoch wesentlich begünstigt durch Einhaltung niederer Temperaturen, und höherer Stromdichten, sowie ferner durch Anwendung schwach saurer Elektrolyte. Da bei der Chloratbildung die umgekehrten Bedingungen vorteilhafter sind, schließt sich dieser Prozeß nicht so unmittelbar, wie die vorhergehenden an die Zerlegung neutraler Alkalichloride an, sondern wird mit bereits fertigem Chlorat ausgeführt.

Alle diese Prozesse können auch mit Calciumchlorid u. a. durchgeführt werden.

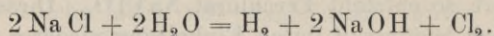
Alkali und Chlor.

Wie bei der Bildung des Hypochlorits erwähnt ist (s. Seite 47), entsteht bei der Elektrolyse von wässrigen Alkalichloriden an der Kathode Wasserstoff und Ätzkalk, an der Anode Chlor. Hypochlorit und Chlorat entstehen dadurch, daß diese zuerst entstehenden Produkte der Elektrolyse sich vermischen und solcher Art durch weitere Reaktionen weiter umgewandelt werden. Sorgt man nun dafür, daß diese Vermischung während des elektrolytischen Prozesses nicht stattfindet, so lassen sich sowohl das zuerst gebildete Alkali, wie das Chlor für sich gesondert gewinnen. Auf diesem Prinzip der Trennung der Vorgänge an der Kathode von denjenigen an der Anode bei der Elektrolyse wässriger Alkalichloridlösungen beruht die Gewinnung von Alkali und Chlor, die sich heute zu einer Großindustrie von enormem Umfange entwickelt hat.

Man kann diese Trennung erreichen, indem man in den elektrolytischen Trog eine Scheidewand einlegt. Erfüllt die Scheidewand ihren Zweck, so wird, wie begreiflich, das an der Kathode entstehende Alkali sich in dem Kathodenraume anreichern. Andererseits wird das an der Anode abgeschiedene Chlor zuerst die Anodenflüssigkeit sättigen, indem es sich darin auflöst und wenn dieser Punkt erreicht ist, gasförmig aus dem Anodenraume entweichen. Um es dort aufzufangen und für weitere Verwendung wegzuleiten, wird der Anodenraum verschlossen und mit Röhrenleitungen versehen. Man nennt derartige Wände, die zum Zwecke der Trennung von Anoden- und Kathodenraum in elektrolytische Tröge eingebaut werden: „Diafragmen“, und verwendet hierzu poröse nicht leitende Substanzen, Tonplatten, Cementplatten oder dergl.

Auf den hier angegebenen Prinzipien beruht das älteste der elektrolytischen Alkali- und Chlor-Verfahren, dasjenige der Elektrochemischen Werke Griesheim-Elektron. Bei diesem Verfahren entweicht aus dem Anodenraume Chlorgas, das zur Chlorkalkfabrikation

verwendet wird. An den Kathoden treten äquivalente Mengen Wasserstoff auf und ferner wird Ätznatron gebildet. Die Gesamtheit der Vorgänge läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Bei dem Verfahren von Hargreaves und Bird der Electrolytic Alkali Co. in Middlewich werden Diafragmen angewendet, welche unmittelbar auf den Kathoden fest aufliegen. Sie sind mit diesen aus einem Stück gepreßt, wodurch sog. Filterelektroden entstehen.

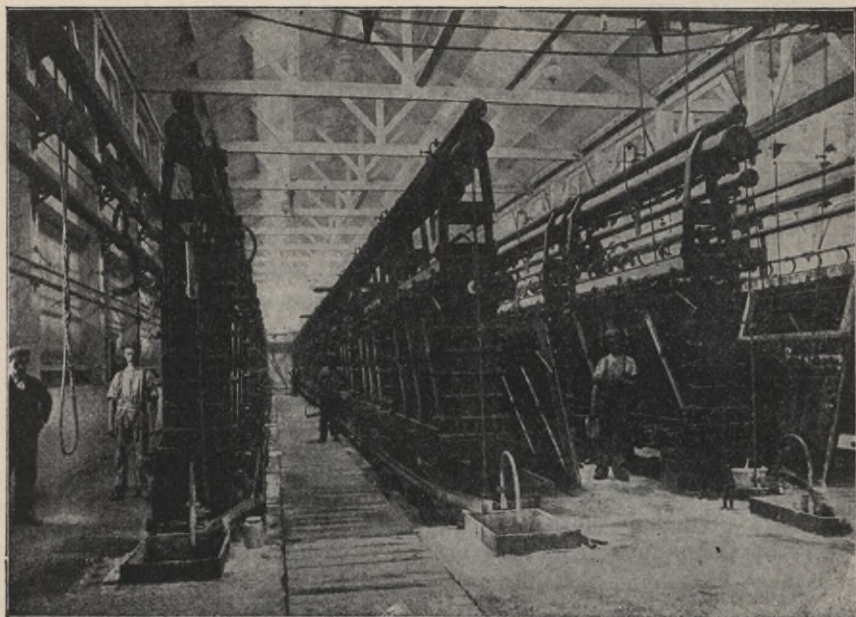


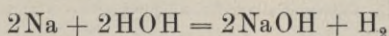
Fig. 15. Anlage für elektrolytische Soda.

Zu beiden Seiten der durch die Filterelektroden gebildeten Zelle befindet sich ein ebenfalls geschlossener Hohlraum. Die Anode befindet sich in der Mitte. Der innere Zellenraum ist mit der zu elektrolysierenden Sole angefüllt. Das an den Kathoden entstehende Ätznatron wird, da diese zu Filterelektroden ausgebildet sind, hindurchgepreßt, während auf der anderen Seite ein Strom von Wasserdampf und Kohlendioxyd eingeblasen wird, wodurch das hindurchtretende Ätznatron sich in Carbonat verwandelt, das hinter den Filterelektroden auf diesen Krusten bildet, die alsbald durch den Wasserdampf stets wieder abgelöst werden. Da diese Diafragmen sich stets nur in Alkali befinden, ist die Wahl des Materials einfacher. Fig. 15 zeigt eine derartige Anlage auf elektrolytische Soda.

Andere Verfahren gehen darauf aus, das Diafragma völlig auszuschließen. Hierher gehört das sog. „Glockenverfahren“ des Österr. Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig.

In der Zelle ist die Alkalichloridlösung. Unterhalb der Glocke befindet sich die Anode, das Chlor wird aus der Glocke abgeleitet. Die Kathoden befinden sich außerhalb der Glocke. Das spezifisch schwerere Ätzalkali sammelt sich am Boden des Gefäßes an und bildet bis zur Höhe der Glocke eine spezifisch schwerere Schicht. Umgekehrt bildet sich in der Glocke eine Flüssigkeit, in welcher Chlor absorbiert ist und die vermöge ihres geringeren spez. Gewichts in der Glocke oben schwebt. Es hat sich nun gezeigt, daß sich unten in der Glocke zwischen diesen eben bezeichneten Flüssigkeiten eine Schicht von ganz unveränderter Sole vorfindet und daß diese die Rolle des Diafragmas übernimmt. Diese Schicht ist in ihrer Dicke und in ihrer Höhenlage in genauem Zusammenhange mit der Stromregulierung an dem Troge während der Elektrolyse, und es ist Sache des Betriebes, dafür zu sorgen, daß die Schicht (die sog. „neutrale Zone“) immer an derselben Stelle der Glocke schwimmt und so die Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum besorgt.

Eine andere Gruppe von Verfahren zur elektrolytischen Ätzkaligewinnung beruht auf dem i. J. 1898 von Sinding Larsen zuerst gemachten Vorschlage, eine Kathode von Quecksilber bei der Elektrolyse der Alkalichloride zu verwenden. An gewöhnlichen Elektroden wird elektrolytisch freiwerdendes Alkalimetall sofort eine Wasserzersetzung hervorrufen nach folgender Gleichung



Diese Entwicklung von Wasserstoff muß naturgemäß dort stattfinden, wo das ausgeschiedene Metall sich befindet und dies wiederum ist unmittelbar an der Kathodenoberfläche. Es zeigt sich nun, daß die Geschwindigkeit dieser Entwicklung unter anderem von der Natur des Elektrodenmaterials abhängig ist. Sie ist verschieden, je nachdem verschiedene Metalle als Kathoden angewendet werden. Am langsamsten geht Wasserstoff aus einer Lösung an Quecksilberelektroden heraus, es bildet sich an solchen Elektroden eine Verzögerungserscheinung bei der Entwicklung von Wasserstoff aus. Nun sind aber die Alkalimetalle, Kalium oder Natrium im Quecksilber löslich und bilden damit die sog. Amalgame. Solange diese Lösungen verhältnismäßig verdünnt sind, verhalten sich die Alkalimetalle darin nicht, wie „massive“ Metalle und ihre Kraft, z. B. Wasserstoff durch chemische Reaktionen zu entwickeln, ist hierdurch vermindert. Alle diese Tatsachen wirken, wie ersichtlich, in demselben Sinne. Einerseits vermindert sich die Fähigkeit der Alkalimetalle im Zustande des Amalgams Wasser überhaupt zu zersetzen, andererseits entwickelt sich

dieser am Quecksilber außerordentlich schwer. Und so kommt es, daß man hier die zunächst befremdende Tatsache, daß es möglich sei, aus wässerigen Lösungen Metalle abzuschcheiden, welche das Wasser zersetzen, im allergrößten Maßstabe in der Industrie bei den sog. Quecksilberverfahren verwertet. Folgende Figur zeigt einen elektrolitischen Trog nach dem Quecksilberverfahren.

Als Kathode dient hier Quecksilber, welches den Boden des Gefäßes berieselt, als Anode Platin. An dem Platin entwickelt sich das Chlor, während das Alkalimetall als solches vom Quecksilber aufgenommen wird. Das Chlor entweicht durch das in der Figur sichtbare mit Cl bezeichnete Rohr. In einer zweiten Zelle wird das so erhaltene Amalgam auf Ätzalkali verarbeitet. Dies geschieht dadurch,

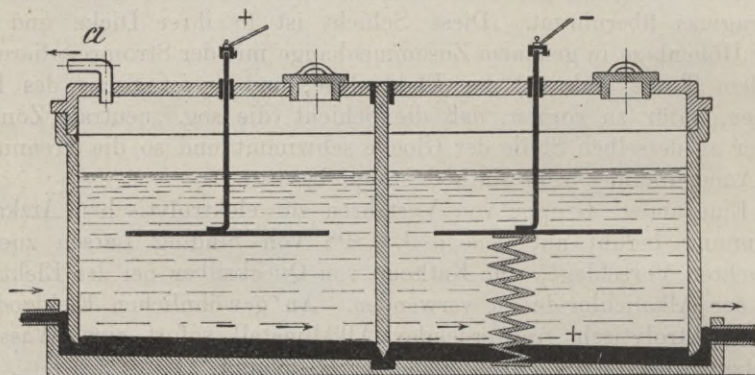
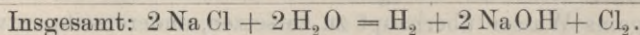
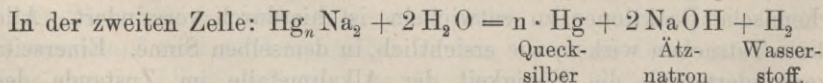
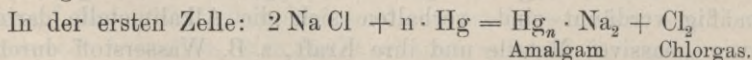


Fig. 16. Castner-Kellner-Zelle (Quecksilberverfahren).

daß das Quecksilber unterhalb der Scheidewand in diese Zelle einläuft (siehe die Pfeile in der Figur, welche die Bewegung des Quecksilbers anzeigen). Mit Hilfe eines in dieser Zelle zirkulierenden elektrischen Stromes wird hier die Wasserzersetzung an dem Amalgame befördert, so daß Ätzalkali an dem Quecksilber, und Wasserstoff an der darüber befindlichen Elektrode gebildet wird. Von den Quecksilberverfahren sind in erster Linie diejenigen von Castner, Solvay und Kellner hervorzuheben. Insbesondere letzterer hat auf diesem Gebiete bahnbrechend gewirkt.

Das Verfahren läßt sich durch folgendes System von Gleichungen wiedergeben.



Außer diesen Verfahren ist in neuester Zeit noch die Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes in Amerika in größtem Maßstabe versuchsweise durchgeführt worden (Ackerprozeß). (Fig. 17.) Das Verfahren ähnelt in seinen Prinzipien den Quecksilberverfahren. Das geschmolzene Alkalichlorid wird in der ersten Zelle an einer Kathode von geschmolzenem Blei elektrolysiert, und die erhaltene Bleinatriumlegierung wird in einer zweiten Zelle mit überhitztem Wasserdampf auf geschmolzenes Ätzalkali abgeblasen.

Alle diese verschiedenen Verfahren der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung arbeiten teils mit Natriumchlorid, teils mit Kaliumchlorid. Ihnen allen gemeinsam (mit Ausnahme des Verfahrens von

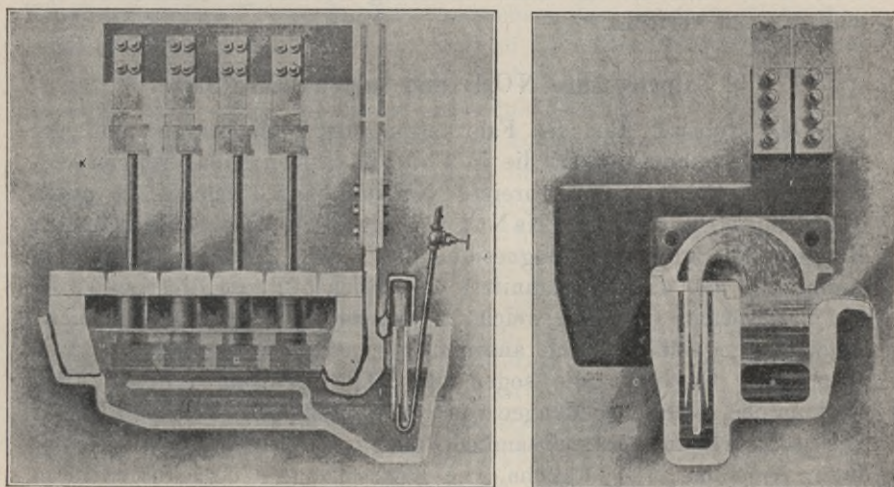


Fig. 17. Ackerprozeß.

Hargreaves und Bird) sind die erhaltenen Endprodukte. Es wird wie ersichtlich stets erhalten Ätzalkali, Chlor und Wasserstoff.

Das elektrolytische Chlor zeichnet sich, wenn es an Platinelektroden entwickelt ist, durch eine hervorragende Reinheit aus. Bei den Diafragenverfahren wird häufig als Anode Kohle verwendet. Das so gewonnene Chlor enthält dann Verunreinigungen, die bei der Erzeugung von Chlorkalk aus dem so gewonnenen Chlor berücksichtigt werden müssen, eine technische Schwierigkeit aber nicht mehr verursachen.

Nach einer rohen Schätzung dürften heute etwa 40—45 000 PS (meist Wasserkräfte) zur Verfügung der Elektrolyse auf Alkali und Chlor stehen, ohne dieselben ganz auszunutzen. Die Stellung der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung ist bis heute dadurch gegeben, daß bei diesem Verfahren Chlorkalk erzeugt wird. Auf dem Welt-

markte erscheint aber nach einer Schätzung von Lunge eine jährliche Sodaproduktion von 1500 000 t, während die Chlorkalkproduktion 300 000 t beträgt. Die elektrolytischen Verfahren müssen sich nach der Chlorkalkproduktion richten, weil an der Anode stets die dem Ätzalkali äquivalente Menge Chlor entsteht. Würden sie dieselbe ganz übernehmen, so würden ca. 100 000 PS dazu erforderlich sein. Dann würde die Elektrolyse der Alkalichloride bei einer natürlichen Grenze angekommen sein, darin bestehend, daß der Chlorkalkbedarf gedeckt ist. Diese Grenze würde dann zu ihrer Überschreitung erfordern, daß sich die Elektrolyse ohne Erzeugung von Chlorkalk etablieren kann. Dies unterläge zwar sachlich keinerlei Schwierigkeit, doch sind die in dieser Richtung bereits vorhandenen Vorschläge noch verfrüht.

9. Salpetersäure NO_3H und salpetersaure Salze.

Den Rohstoff für die Fabrikation der Salpetersäure und der salpetersauren Salze bildet die in Chile in großen Ablagerungen vorkommende Caliche, ein unreines Natriumnitrat, welches in guten Qualitäten 50 % und mehr NaNO_3 neben 26 % Kochsalz und kleineren Mengen Natrium- und Magnesiumsulfat sowie Ton enthält. Man nimmt an, daß das Natriumnitrat dem Stickstoff von Meerespflanzen seinen Ursprung verdankt, welche an den zu jener Zeit in Meereshöhe liegenden Lagerstätten sich ansammelten und bei der hohen Temperatur jener Gegenden die sogenannte Salpetergärung erlitten. Das Vorkommen reichlicher Mengen von Jodverbindungen, welches Element sich in Meerespflanzen anzusammeln pflegt, spricht für die Richtigkeit dieser Annahme. Die Caliche, von Kochsalzlagern begleitet, wird in den chilenischen Fabriken einem Auslaugungsprozeß unterworfen, bei welchem infolge der Leichtlöslichkeit des Natriumnitrats in heißem, der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser aus 3 t Caliche 1 t ziemlich reinen Natriumnitrats erhalten wird. Dieses Salz, der Chilisalpeter (ca. 94—96 % NaNO_3 enthaltend), wird alsdann nach Europa exportiert. Der Gesamtexport betrug

1870	182 000 t
1880	225 000 t
1890	1 025 000 t
1900	1 453 000 t,

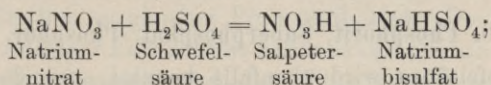
wovon etwa 500 000 t im Werte von ca. 90 Millionen Mark nach Deutschland gingen. Mit den Mutterlaugen geht viel Natriumnitrat verloren; man verwertet dieselben noch, um das Jod daraus zu gewinnen.

Da das Jod zumeist als jodsaures Natron JO_3Na vorhanden ist, so leitet man zu seiner Abscheidung schweflige Säure in diese Mutterlaugen ein, worauf zur Zerlegung des ebenfalls vorhandenen Jod-

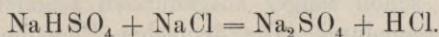
natriums noch Chlorgas eingeleitet wird. Das abfiltrierte feste Jod geht zur weiteren Reinigung und Verarbeitung auf Jodpräparate nach Europa, wo übrigens aus Meerespflanzen (Varec) ebenfalls Jod fabriziert wird.

Der Chilisalpeter wird bekanntlich in erheblichen Quantitäten als Düngemittel benutzt (vergl. Seite 59). Er dient aber außerdem zur Darstellung des Kalisalpeters und der Salpetersäure. Das für die Pulverfabrikation wichtige Kaliumnitrat, welches früher in primitiver Weise namentlich in Indien und Ceylon auf Salpeterplantagen mit Pflanzenasche hergestellt wurde, hat seine Hauptproduktionsstätte in Deutschland gefunden, seitdem die Chlorkaliumfabrikation die Umwandlung des Natriumnitrats in das Kaliumnitrat erlaubte. Man benutzt bei dieser Fabrikation den Umstand, daß das neben dem letzteren Salze bei dieser Reaktion entstehende Chlornatrium in heißem Wasser schwerer, in kaltem Wasser hingegen leichter löslich ist als das Kaliumnitrat. Nachdem man daher die heiße Chilisalpeterlösung mit heißer Chlorkaliumlösung versetzt hat, scheidet sich bei nachfolgendem Einkochen der Lösung das gebildete Chlornatrium in dem Maße aus, als Wasser verdampft und wird aus der heißen Lösung entfernt. Läßt man aber schließlich die Lösung erkalten, so bleibt der noch gelöste Rest der Chlornatriums in der Mutterlauge, während der Kalisalpeter auskristallisiert. Der letztere wird nochmals aus Wasser umkristallisiert, um den Kochsalzgehalt, welcher bei der Verwendung zur Schießpulverfabrikation verschwindend klein sein muß, zu entfernen. Mit der abnehmenden Bedeutung des alten, aus Salpeter, Schwefel und Kohle bestehenden Pulvers hat auch der Konsum an Kalisalpeter nachgelassen; aber der Bedarf an Chilisalpeter ist weiter gestiegen, da das rauchlose Pulver ebenso sehr wie die moderne Entwicklung der Teerfarbenindustrie eine außerordentliche Ausdehnung der Salpetersäurefabrikation bedingt haben.

Die Salpetersäure wird hergestellt aus Schwefelsäure und Chilisalpeter. Da man Veranlassung hat, bei dieser Fabrikation unnötig hohe Temperaturen zu vermeiden, so nimmt man soviel Schwefelsäure, daß saures (nicht neutrales) Natriumsulfat entsteht:



dieses saure schwefelsaure Natron, dessen Entstehung bei dem ersten Stadium (niedere Temperatur!) der Sulfatsalzsäuregewinnung wir früher kennen lernten, wird dann, mit Kochsalz gemengt, in den Sulfatöfen zugeschlagen, also auf Salzsäure und neutrales Natriumsulfat verarbeitet:

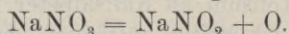


Die Zersetzung des Chilisalpeters erfolgt in gußeisernen Retorten, welche von den Salpetersäuredämpfen — die Retorten werden von

den Feuergasen auf eine Temperatur erhitzt, welche die Kondensation von Salpetersäuredämpfen ausschließt, — nicht nennenswert angegriffen werden. Das noch flüssige Bisulfat wird nach beendigter Zersetzung abgelassen, die Salpetersäuredämpfe entweichen durch einen mit der Kondensationsvorrichtung verbundenen Stutzen und werden in einer von Wasser umspülten Tonschlange abgekühlt und kondensiert. Die nicht kondensierten Dämpfe von Salpetersäure und Stickoxyden werden gewonnen, indem man dieselben einen Absorptionsturm passieren läßt, welcher mit Wasser berieselt wird. Um bei noch niedrigerer Temperatur destillieren zu können, destilliert man nach Valentiner die Salpetersäure im Vakuum ab. Da die Salpetersäure, welche für die Zwecke der Sprengstoff- und Nitrobenzolfabrikation wasserfrei, für andere Zwecke auch mehr oder weniger wasserhaltig in den Handel kommt, alle Metalle (außer Platin und Gold) stark angreift, so erfolgt ihr Transport in Glasballons, seltener in Tongefäßen. Da indes das in den Sprengstofffabriken als „Nitriersäure“ benutzte Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure das Eisen kaum angreift, so beziehen derartige Werke statt Salpetersäure in Glasballons die genannte Nitriersäure in eisernen Kesselwagen.

Nitrit.

Im Anschluß an die Salpetersäure und ihre Salze ist noch das Natriumnitrit NaNO_2 , auch kurz Nitrit genannt, zu erwähnen. Dieses zur Überführung von Anilin und ähnlichen Basen in sogenannte Diazverbindungen bei der Fabrikation der Azofarbstoffe benutzte Salz wird durch Reduktion von Chilisalpeter hergestellt:

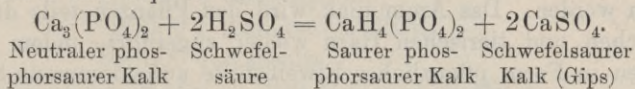


Zur Abspaltung dieses einen Atoms Sauerstoff dient metallisches Blei, welches man in dünne Platten gegossen, allmählich in den geschmolzenen und auf den Schmelzpunkt des Bleis 330° erhitzten Salpeter einträgt; es entsteht neben Nitrit Bleiglätte PbO . Dieses Gemenge wird mit Wasser ausgelaugt, aus welchem nach dem Filtrieren das Nitrit auskristallisiert.

10. Phosphorit, Superphosphat, Phosphor.

Die Schwefelsäure wird ebenfalls benutzt, um den Phosphorit, das Mineral, welches als Hauptquelle des industriellen Bedarfs an Phosphorverbindungen dient, zu zersetzen. Der Phosphorit ist mehr oder weniger verunreinigtes Tricalciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ und findet sich in gewaltigen Ablagerungen in Florida und in Karolina; weniger wichtig sind die schon länger ausgenutzten Lagerstätten in Algier und Spanien (Estremadura). Die deutschen Phosphoritlager z. B. an der Lahn sind ziemlich unbedeutend und für die Superphosphatfabrikation wenig geeignet. Der Zweck dieser Fabrikation, den in

Wasser ganz unlöslichen Phosphorit in ein wasserlösliches von den Pflanzen leicht zu assimilierendes Produkt überzuführen, wird durch Mischen des gemahlene Phosphorits mit Kammersäure erreicht, wobei ein als Superphosphat bezeichnetes Gemenge von saurem phosphorsaurem Kalk und Gips entsteht:



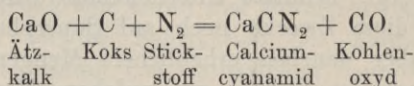
Der Prozeß wird in mit Rührwerk versehenen Apparaten ausgeführt, so daß eine gleichmäßige Zersetzung erreicht wird. Durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme wird ein Teil des Wassergehalts der Schwefelsäure verdampft, gleichzeitig entweicht in der Regel Fluorwasserstoffsäure beziehungsweise Siliciumfluorid, da die Phosphorite meist Fluorcalcium (Flußspat) enthalten. Diese Gase werden in geeigneter Weise unschädlich gemacht.

Es ist zu bemerken, daß die für landwirtschaftliche Zwecke benötigte Phosphorsäure auch noch durch andere Quellen gedeckt wird. Zunächst enthalten die Knochen Phosphorsäure. Sie werden daher zerkleinert und nach vorangegangenen Dämpfen zu Knochenmehl vermahlen, welches neben phosphorsaurem Kalk auch noch Stickstoff enthält; der letztere wird beim Faulen des Knochenmehls in Form von Ammoniak nutzbar gemacht. Auch die zum Entfärben von Zucker u. dergl. benutzte Knochenkohle wird daher nach der Ausnutzung für diese Zwecke noch auf Superphosphat verarbeitet. Phosphorsäure, aber daneben erheblichere Mengen von Ammoniaksalzen enthält auch der Guano, mit welchem Namen man die zersetzten Exkreme von Seevögeln bezeichnet, die sich insbesondere auf einigen an der Küste von Peru gelegenen Inseln gebildet haben. Der Guano wird zuweilen auch mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Endlich ist auf das Thomasphosphatmehl zu verweisen, dessen basisches Calciumphosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_4$ bei der Entfernung des Phosphors aus phosphorhaltigem Roheisen bei der Herstellung von Flußeisen gewonnen wird (vergl. unten). Man bemerkt, daß diese Düngemittel die Phosphorsäure nicht sämtlich in gleicher Form enthalten. Die Superphosphate enthalten bei richtiger Fabrikation nur wasserlösliche phosphorsaure Salze. Beim Knochenmehl und dem Thomasmehl ist das nicht der Fall; aber die Säuren der Pflanzenwurzeln vermögen diese Produkte zu zersetzen, weshalb man darauf achten muß, dieselben in feinsten Mahlungen zu verwenden. Analytisch stellt man deshalb den Gehalt an „zitratlöslicher“ Phosphorsäure fest, indem die Wirkung der Zitronensäure derjenigen der Pflanzenwurzel ähnlich ist. Eine Folge dieser Umstände ist, daß die Phosphorsäure des Superphosphats schnell ausgenutzt wird, während Knochenmehl und Thomasmehl langsam aber nachhaltig wirken.

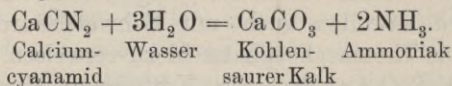
Es ist hier der Ort, über

die sonstigen künstlichen Düngemittel

zusammenfassend einige Bemerkungen zu machen. Bezüglich der Kalisalze und des Chilisalpeters kann auf die vorstehenden Kapitel verwiesen werden. Das Ammoniak wird den Pflanzen teils durch den menschlichen und tierischen Harn wieder zugeführt, indem der von den Tieren in Form pflanzlicher Eiweißstoffe aufgenommene Stickstoff als Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ausgeschieden wird. Angesichts der erheblichen Ammoniakverluste aber, welche bei diesem Kreisprozeß stattfinden, erfordert der intensive Betrieb der Landwirtschaft die Verwendung von Ammoniaksalzen als Düngemittel. Dieses Ammoniak, in Form von schwefelsaurem Ammoniak $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ verwendet, wird als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und bituminösen Schiefer (vergl. unten) gewonnen. Als Ammoniakquelle dient aber auch der Stickstoff der atmosphärischen Luft, indem einerseits gewisse in den Wurzeln von Leguminosen lebende Bakterien (Knöllchenbakterien) Stickstoff zu assimilieren vermögen, andererseits eine industrielle Verwertung des Luftstickstoffs neuerdings angebahnt ist. Nach den von der Cyanidgesellschaft übernommenen Patenten von A. Frank ist man nämlich imstande, im elektrischen Ofen aus Kalk, Kohle und Stickstoff das als „Kalkstickstoff“ bezeichnete Calciumcyanamid herzustellen:



Die nachgewiesene Verwendbarkeit dieses Produktes als Düngemittel beruht auf der Bildung von Ammoniak bei der Einwirkung von Wasser:



Inwieweit billige Wasserkräfte eine ökonomische Gewinnung dieses Düngemittels ermöglichen und dasselbe sich praktisch bewähren wird, muß die Zukunft lehren. Jedenfalls wird, sei es diese Entdeckung, sei es die steigende Produktion an Ammoniumsulfat im Kokereibetrieb, die Landwirtschaft in absehbarer Zeit von dem Chilisalpeter unabhängig machen, was bei der zu erwartenden Erschöpfung der Salpeterlager sehr wünschenswert und bei weiterem Fortschreiten der bakteriologischen Forschung zu erwarten ist. Man kennt nämlich Mikroorganismen, welche aus Ammoniak Salpetersäure erzeugen können; allerdings auch andere, welche diese beiden Düngemittel unter Entbindung von Stickstoff zersetzen. Sobald es gelingt, die Lebenstätigkeit der ersteren der Landwirtschaft dienstbar zu machen, wird bei niedrigen Ammoniakpreisen der Chilisalpeter nur noch zur Salpetersäurefabrikation benutzt werden.

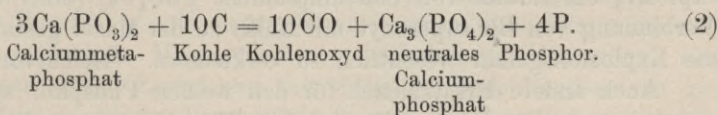
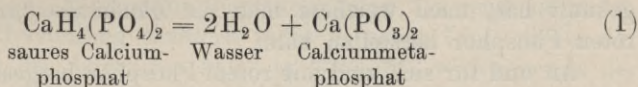
Deutschland verbraucht zur Zeit an Düngemitteln jährlich rund

500000 t Superphosphat,
400000 t Thomasmehl.
70000 t Knochenmehl und Guano,
350000 t Chilisalpeter,
90000 t Ammoniumsulfat,
600000 t Kalisalze

im Gesamtwert von mehr als 100 Millionen Mark.

Phosphor und Zündholzfabrikation.

Die Fabrikation des Phosphors geht, wie diejenige des Superphosphats von dem Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aus; an Stelle der früher ausschließlich benutzten Knochenasche benutzt man neuerdings überwiegend Phosphorite als Rohmaterial und behandelt diese zunächst genau so wie bei der Superphosphatfabrikation mit Schwefelsäure. Das durch diese „Aufschließung“ gebildete saure Calciumphosphat $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ aber muß in diesem Falle in Wasser aufgelöst und von dem darin schwer löslichen Gips getrennt werden. Die alsdann durch Eindampfen konzentrierte Lösung wird mit Holzkohlenpulver gemischt, welches nach erfolgter Entwässerung des Gemenges das zunächst gebildete Calciummetaphosphat in der Glühhitze unter Bildung von Phosphordämpfen reduziert:



Diese früher in Retorten ausgeführte Operation wird seit einigen Jahren mit günstigem Erfolg im elektrischen Ofen (vergl. unter Calciumcarbid) ausgeführt. Die Phosphordämpfe werden in Vorlagen kondensiert und der Phosphor unter Wasser aufgefangen und ebenfalls unter Wasser zum Zweck der Reinigung umgeschmolzen. Der so erhaltene, an der Luft sich leicht entzündende und äußerst giftige „weiße“ Phosphor kann durch Erhitzen auf 240—250° in Kesseln, zu welchen die Luft — um die Entzündung des Phosphors zu vermeiden — nicht zutreten kann, in den ungiftigen und erst bei hoher Temperatur entzündlichen „roten“ Phosphor umgewandelt werden. In der einen oder anderen Form wird der Phosphor teils zur Herstellung von Phosphorchloriden — PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , welche Präparate bei der Fabrikation einiger Farbstoffe und Heilmittel gebraucht werden —

teils zur Füllung von Granaten (Rauchentwicklung beim Aufschlagen) und zur Herstellung von Zündmassen verwandt.

Die Eigenschaft des Phosphors sich leicht zu entzünden, wird auch in der Zündholzfabrikation benutzt. Die Zündmasse der auf jeder Reibfläche entzündlichen Zündhölzer besteht nämlich aus einem Gemenge von etwa 10% weißem Phosphor mit Oxydationsmitteln wie chlorsaurem Kali, Kalisalpeter oder einem aus Bleisuperoxyd und Bleinitrat bestehenden mit Kalisalpeter gemengten Bleipräparat. Da aber der weiße Phosphor an der Luft sich leicht von selbst entzündet, so muß durch einen Lacküberzug oder Zusatz von Klebmitteln die Luft von der Zündmasse abgehalten werden. Die Zündmasse wird nicht unmittelbar auf das Holz aufgetragen, um vielmehr eine sichere Übertragung der kurzen Flamme des Zündkopfes, welche durch die beim Reiben desselben entstehende Wärme veranlaßt wird, auf das Holz zu vermitteln, überzieht man das Ende des Streichholzes zuvor mit Schwefel oder imprägniert mit Paraffin. Letztere Methode ist bei harzarmem Holz, wie es in Deutschland verarbeitet wird, üblich.

Die Notwendigkeit, die Zündhölzer nach dem Auftragen der Zündmasse zu trocknen, bringt bei der Giftigkeit des weißen Phosphors, dessen Dämpfe die Phosphornekrose veranlassen, ernste Gefahren für die Arbeiter mit sich. Die Verwendung des weißen Phosphors in der Zündholzfabrikation wird daher in Deutschland nach Ablauf einer Übergangszeit verboten sein, nachdem das Reich ein Verfahren angekauft hat, nach welchem man die Zündmasse mit dem ungiftigen roten Phosphor herstellen kann.

An und für sich sind mit rotem Phosphor hergestellte Zündmassen explosiv, ein Zusatz von Calciumplumbat PbO_4Ca_3 (einer salzartigen Verbindung von Bleisuperoxyd mit Kalk) zu der Masse gestattet jedoch die Explosionsgefahr wesentlich zu verkleinern. (Reichsvorschrift.)

Auch andere Ersatzmittel für den weißen Phosphor sind in Benutzung, vor allen Dingen das ungiftige Phosphoresquisulfid P_4S_3 , das Zündmittel der französischen Monopolhölzer und der sog. Diamanthölzer.

Sehr gute Hölzer, welche an jeder Reibfläche zünden, kann man auch mit Hilfe des sog. hellroten Phosphors herstellen, den man erhält, wenn man eine Auflösung von weißem Phosphor in Bromphosphor zum Sieden erhitzt. Dabei wandelt sich der weiße Phosphor in äußerst fein verteilten roten um. Diese Präparate sind sehr reaktionsfähig und mit Oxydationsmitteln gemischt leicht entzündlich. Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen dem weißen und dem gewöhnlichen roten Handelsphosphor ein und sind vollständig ungiftig.

Ungefährlich in sanitärer Hinsicht ist auch die Fabrikation der Sicherheitszündhölzer, deren Zündmasse phosphorfrei ist und aus einem Gemenge von Schwefelantimon mit chlorsaurem Kali und anderen Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumbichromat und Mennige zu

bestehen pflegt. Diese Zündhölzer entzünden sich nur an bestimmten Reibflächen, welche meist

30 Teile	roten Phosphor,
50 „	Schwefelantimon,
13 „	Braunstein,
7 „	Kleb- und Farbstoffe

enthalten. Die Zündmasse enthält also Oxydationsmittel, die Reibfläche entzündliche Stoffe im Überschuß, so daß dann beim Reiben beider aneinander leicht die Entzündung erfolgt.

C. Borsäure und Borax.

Die mit Wasserdampf flüchtige Borsäure $B(OH)_3$ ist in Dämpfen („soffioni“) enthalten, welche in vulkanischen Gegenden von Toskana dem Erdboden entströmen und in Sümpfen („fumarole“) sich kondensieren. Durch Bohrlöcher, welche in einer Tiefe von ca. 60m borathaltiges Gestein treffen und Kondensation der Dämpfe in wasserdichten Bassins (Lagunen), in welchen der Gehalt an Borsäure nach dem Gegenstromprinzip angereichert wird, unterstützt man den natürlichen Bildungsvorgang. Man erhält eine etwa 2 % $B(OH)_3$ enthaltende Lösung, welche unter Benutzung der „soffioni“ als Wärmequelle konzentriert wird und dann die Borsäure beim Erkalten auskristallisieren läßt. Die so in Toskana erhaltene unreine Borsäure wird durch Umkristallisieren weiter gereinigt, sofern sie nicht zur Fabrikation borsaurer Salze Verwendung findet.

Für deren Herstellung kommen indes in erster Linie die in der Natur vorkommenden borsaurigen Salze in Betracht; wichtiger als der in untergeordneter Menge in den Staßfurter Salzablagerungen vorkommende Borazit — mit diesem Sammelnamen bezeichnet man eine Reihe hauptsächlich Magnesiumborat enthaltender Mineralien, aus welchen man durch Zersetzung mit Salzsäure freie Borsäure zu gewinnen pflegt — ist der Umstand, daß auch das praktisch wichtigste Natriumsalz der Borsäure, der Borax, in der Natur vorkommt. Von alters her kennt man dieses Salz als Bestandteil des Wassers der Boraxseen in Gebirgen von Indien, Persien, China und Ceylon, das beim Verdunsten dieses Wassers erhaltene Salz kam als „Tinkal“ in den Handel. Heutzutage liefert der in Kalifornien gelegene Boraxsee, dessen Wasser im Liter etwa 4 g Borax enthält, neben anderen ebenfalls erloschenen Vulkanen ihren Ursprung verdankenden kalifornischen Seen erhebliche Mengen dieses Salzes. Endlich finden sich in den Gebirgen Chiles wie auch in Nevada in bedeutenden Ablagerungen der Boronatrocalcit $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$ und in Kleinasien der harte Pandermit $Ca_2B_6O_{11} + 4H_2O$.

So weit der Borax nicht aus den Boraxseen gewonnen wird, stellt man ihn durch Neutralisieren von heißer Sodalösung mit roher toska-

nischer Borsäure (hauptsächlich in Frankreich) oder durch Kochen von Boronatrocalcit mit Sodalösung (hauptsächlich in Hamburg, Liverpool und Glasgow) her; schwieriger, nämlich nur in Autoklaven bei hohem Druck, erfolgt die analoge Zersetzung des Pandermits; in beiden Fällen wird die erhaltene Boraxlösung von dem gebildeten kohlen-sauren Kalk abfiltriert und zur Kristallisation gebracht. Je nach den Bedingungen, welche man dabei beziehungsweise bei dem nachfolgenden Umkristallisieren einhält, erzielt man

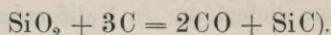
den gewöhnlichen oder prismatischen Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$
oder den oktaedrischen Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Der Borax, welcher in geschmolzenem Zustand Metalloxyde auflöst, wird beim Löten, Schweißen und Umschmelzen von Metallen und zur Herstellung von Emaille, Glasuren und gewisser Glassorten benutzt. Er bildet mit Reisstärke gemengt die Glanzstärke und findet mannigfaltige Verwendung in der Textilindustrie, der Gerberei usw. Das aus Borax leicht erhältliche Manganborat löst sich in fetten Ölen und befördert deren Erhärtungsprozeß (Sikkativ). Die freie Borsäure hat antiseptische Eigenschaften und findet daher teils medizinische Verwendung, teils wird sie zum Konservieren von Fischen und Fleisch benutzt, ein Verfahren, gegen welches allerdings wegen der Giftigkeit der Borsäure vom Reichsgesundheitsamt Bedenken erhoben worden sind.

D. Die Abkömmlinge der Kieselsäure SiO_2 .

Ähnlich wie wir bei der Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Borsäure deren technisch wichtigen Salze besprochen haben, so wollen wir im folgenden eine ganze Reihe von Industriezweigen unter dem Gesichtspunkt betrachten, daß ihre Erzeugnisse als Salze der Kieselsäure aufzufassen sind.

(Das der Kieselsäure zu grunde liegende Element das Silicium hat noch keine industrielle Bedeutung erlangt, es ist aber an dieser Stelle daran zu erinnern, daß eine Verbindung von Silicium und Kohlenstoff, das Carborundum SiC , im elektrischen Ofen durch Reduktion von Kieselsäure mit Kohle hergestellt und infolge ihrer diamantähnlichen Eigenschaften als Schleifmittel benutzt wird:



1. Übersicht der Salze der Kieselsäuren.

Die zahlreichen Salze der Kieselsäure haben sehr verschiedene Schmelzpunkte, welche eingehend zu besprechen sind, weil die technische Bedeutung der Silikate wesentlich hiervon abhängt. Wir haben da zu unterscheiden die Salze der Kieselsäure mit einem einzigen Metalloxyd und die

Salze derselben mit 2 oder mehr Metalloxyden. Von den Salzen der ersten Klasse sind

1. das kieselsaure Natron bezw. Kali leicht schmelzbar (Wasserglas);
2. unter den Salzen mit zweiwertigen Basen sind
 - a) die Silikate von Eisenoxydul FeO , Manganoxydul MnO und Bleioxyd PbO leicht schmelzbar
 - b) von Magnesia MgO und Kalk CaO schwer schmelzbar und zwar ist das Silikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ relativ leicht schmelzbar
 " " " $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ relativ schwer schmelzbar
 das basische Silikat $4\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ fast unschmelzbar.
3. die Salze mit den dreiwertigen Basen Eisenoxyd Fe_2O_3 und Tonerde Al_2O_3 sind sämtlich schwer schmelzbar.

Betrachten wir nunmehr die Doppelsalze, in welchen mehrere Basen mit der Kieselsäure verbunden sind, so haben wir

1. in den Silikaten, welche neben den einwertigen Alkalien Kali und Natron zweiwertige Metalloxyde wie Eisen und Manganoxydul, Bleioxyd, Kalk u. a. enthalten die mehr oder weniger leicht schmelzbaren, teilweise amorph und durchsichtig erstarrenden Produkte, welche man als **Glas** bezeichnet,
2. Auch die an sich unschmelzbaren Silikate der dreiwertigen Metalle werden schmelzbar, wenn man die Oxyde ein oder zweiwertiger Metalle hinzufügt. Darauf beruht die Möglichkeit die an sich fast unschmelzbare kieselsaure Tonerde zu **Tonwaren** oder zu **Cement** zu verarbeiten.

Im Anschluß an diese wichtigen Industrien wird dann als ein eigenartiges Derivat der Kieselsäure noch das **Ultramarin** zu besprechen sein.

2. Kieselsäure.

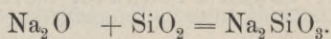
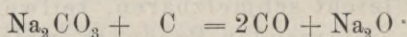
Zunächst sind indes einige Worte über die Kieselsäure selbst vor auszuschicken, welche sich in der Natur insbesondere kristallisiert als Bergkristall und als Quarz vorfindet. Der durchsichtige Bergkristall dient zur Herstellung von Brillengläsern, Prismen, Schmuckgegenständen usw. Der Quarz bildet unter dem Namen Quarzit mächtige Gebirgsstöcke, denen auch die in Flußläufen sich findenden Quarzkörner und der Quarzsand ihre Entstehung verdanken. Der Quarzit dient als sehr feuerfest zur Herstellung der sog. Dinassteine (s. u.) In grob kristallinischem Zustand findet sich die Kieselsäure u. a. in Form des Achats und des Feuersteins, dessen Verwendung in der Steingut- und Porzellanfabrikation zu besprechen sein wird. Ferner kommt die Kieselsäure als Infusorienerde vor d. h. die Skelette gewisser vor-

historischer kleinen Tiere bestehen aus Kieselsäure und werden wegen ihres Aufsaugungsvermögens für Öle in der Dynamitfabrikation benutzt.

Obschon die Kieselsäure mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht geschmolzen werden kann, hat man unter Anwendung besonders hoher Temperaturen sie zu Gefäßen zu verarbeiten gelernt. Dieses „Quarzglas“ ist so unempfindlich gegen Temperaturschwankungen, daß man das glühende Gefäß ohne Schaden mit Wasser bespritzen kann. Für manche Laboratoriumszwecke sind diese den hohen Temperaturen widerstehenden und doch durchsichtigen Gefäße sehr wertvoll.

3. Wasserglas.

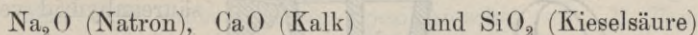
Das Kali bezw. Natronwasserglas K_2SiO_3 bezw. Na_2SiO_3 wird hergestellt, indem man Pottasche bezw. Soda mit Kieselsäure (Quarzsand) und Kohle schmilzt. Der Prozeß würde auch ohne den Zusatz der Kohle unter Entwicklung von Kohlensäure verlaufen. Aber er läßt sich schneller mit Kohle ausführen, da diese aus dem kohlen-sauren Natron Natriumoxyd erzeugt, welches den Quarz schneller zersetzt als die Soda;



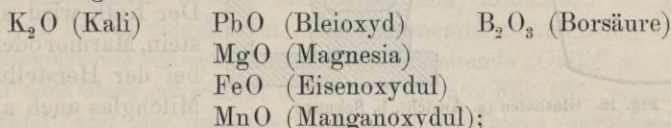
Diese kieselsauren Alkalien, insbesondere das gleichzeitig Kali und Natron enthaltende Doppelwasserglas haben einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und sind im Gegensatz zu allen anderen Silikaten in Wasser leicht löslich. Das Wasserglas wird daher vielfach als 33 bzw. 66% tige Lösung in den Handel gebracht. Diese Lösungen werden schon durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Soda bezw. Pottasche und Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Darauf beruht die Verwendung des Wasserglases als eine Art mineralischen Leims z. B. in der Fabrikation von Kunststeinen. Tränkt man etwa Kreidepulver (kohlen-sauren Kalk $CaCO_3$) mit Wasserglas, so entsteht eine marmorharte Masse, indem durch doppelte Umsetzung kieselsaurer Kalk und Soda entstehen. Man kann ähnlich in der Fresko-Malerei durch das Wasserglas mineralische Farbstoffe mit der kohlen-sauren Kalk enthaltenden Wand verbinden. Bei diesem als Stereochromie bezeichneten Verfahren wird die mit Kalkmörtel hergestellte Wandfläche zunächst mit Wasserglas getränkt, dann mit geeigneten Wasserfarben gemalt und das Gemälde durch Aufspritzen von Wasserglaslösung fixiert und dem zerstörenden Einfluß der Atmosphäre entzogen. Natürlich müssen die Farben gegen das Wasserglas bezw. seine Zersetzungsprodukte beständig sein. Auch zum Schutz von Theaterdekorationen gegen Feuersgefahr benutzt man Wasserglaslösungen, die auch in der Textil- und Seifenindustrie Verwendung finden.

4. Glas.

Die Eigenschaft nach erfolgter Schmelzung glasartig, also amorph und durchsichtig, zu erstarren haben die Doppelsilikate der Alkalien einerseits und gewisser zweiwertiger Metalloxyde andererseits. Als Grundtypus des Glases können wir also eine Verbindung von



bezeichnen. Darin können aber die 3 Komponenten ganz oder teilweise durch folgende Stoffe ersetzt sein:



neben diesen typischen Bestandteilen enthält das Glas meist noch in untergeordneter Menge Tonerde.

Das Mischungsverhältnis der 3 Komponenten wird bedingt

1. durch die Widerstandsfähigkeit des Erzeugnisses gegen Wasser (der Kalkzusatz zum Wasserglas macht ja z. B. dieses erst wasserunlöslich)
2. durch den gewollten Schmelzpunkt (Kaliglas schmilzt höher als Natronglas)
3. durch das Verhalten beim Erkalten, wobei gutes Glas nicht kristallinisch werden darf.

Folgende Versuchsreihe von Schott erläutert das Gesagte für reine Kalk-Natrongläser.

Es enthält Probe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Moleküle SiO_2	2	3	4	5 (71.8%)	6	3	4	5
„ CaO	1	1	1	1 (13.4)	2	1	1	1
„ Na_2O	1	1	1	1 (48.8)	1	2	2	2
Verhalten	entglast völlig	entglast größtenteils	entglast wenig	entglast nicht	zu schwer schmelzbar	halb entglast	entglasen nicht, sind aber gegen Wasser u. die Atmosphäre nicht hinreichend widerstandsfähig.	

Hiernach ist Probe IV am besten und in der Tat enthalten die gewöhnlichen Gläser, von 1—2% Tonerde und Spuren Magnesia abgesehen auf 1 Molekül Kalk, welcher zum Teil durch Bleioxyd, Eisenoxydul oder Manganoxydul ersetzt sein kann, 4 bis 5,3 Moleküle SiO_2 und 0,6 bis 1 Molekül Alkali (Na_2O , K_2O), so zwar, daß bei geringerem Alkaligehalt auch weniger Kieselsäure vorhanden ist.

Was die Rohmaterialien der Glasfabrikation anlangt, so werden alle oben genannten, aus Kieselsäure bestehenden Mineralien, Quarz, Quarzsand, Infusorienerde, Feuerstein (daher der Name Flintglas) benutzt. Die Alkalien („Flußmittel“) werden selten in Form von Soda (Pott-

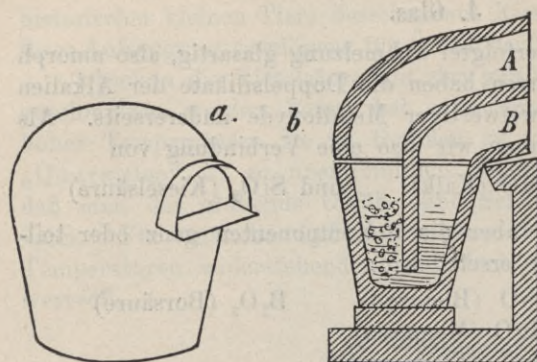
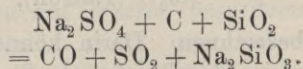


Fig. 18. Glashafen (a. Ansicht, b. Schnitt.)

asche) meist als „Sulfat“ (vergl. S. 27) eingeführt, ein Umstand, der die Entwicklung erheblicher Mengen von Schwefligsäureanhydrid veranlaßt:



Der Kalk wird als Kalkstein, Marmor oder Kreide, bei der Herstellung von Milchglas auch als Phos-

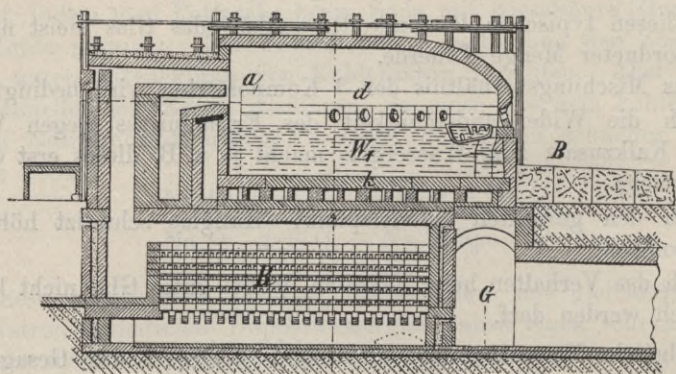


Fig. 19a. Wannenofen von Siemens mit Regenerativfeuerung (Querschnitt.)

phorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder als Flußspat CaFl_2 , das Bleioxyd als Mennige, seltener als Glätte, die Borsäure als Borax eingeführt. Endlich werden in größtem Umfange, insbesondere zur Fabrikation geringerer Glasarten natürlich vorkommende, neben Kieselsäure Alkali und Kalk enthaltende Silikate, insbesondere vulkanische, leicht schmelzbare Gesteine und außerdem selbstverständlich Glasabfälle benutzt.

Zu diesen Rohstoffen treten noch hinzu

1. zur Färbung des Glases

Eisenoxydul, in den Rohmaterialien meist schon enthalten, färbt das Glas grün,

Mangansuperoxyd färbt violett, Kupferoxydul färbt blutrot,
Kupferoxyd „ blaugrün, Kobaltoxyd „ blau;

2. zur Entfärbung des infolge seines Eisengehalts ursprünglich grün gefärbten Glases setzt man Mangansuperoxyd zu oder auch Salpeter.

Zum Zusammenschmelzen der verschiedenen, den Glassatz bildenden Rohstoffe benutzt man den aus feuerfestem Ton gefertigten Glashafen (Fig. 18 a, b), in größeren Betrieben den Wannenofen (Fig. 19 a bis c);

beide Öfen werden durch Gasfeuerung geheizt, welche rationeller arbeitet als die veraltete Steinkohlenfeuerung.

Der Glashafen hat den Vorteil, daß der Glassatz mit den Feuerungsgasen, welche Flugstaub mitführen, nicht in direkte Berührung kommt; auch verläuft das Einschmelzen langsamer und kann genau reguliert werden. Man stellt daher Glas für Spezialzwecke, wie z. B. Thermometer, optische Instrumente u. dergl., welche ohnehin nicht in solchen Massen wie Fenster- und Flaschenglas fabriziert werden, im Glashafen her. Die Materialien werden zerkleinert und, außerhalb des Hafens vermischt, in diesen eingetragen. Bei beginnender Schmelzung scheidet sich die zumeist aus schwefelsaurem Kalk bestehende „Galle“ ab, welche meist auf dem Glase schwimmt und durch die aus Fig. 18b. ersichtliche Scheidewand von der unteren Öffnung des Hafens zurückgehalten

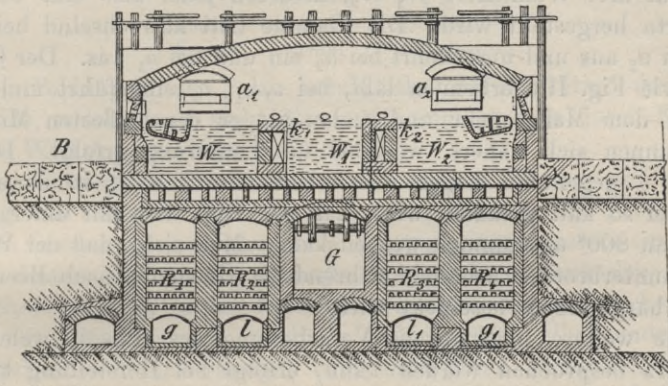


Fig. 19b. Wannenofen von Siemens mit Regenerativfeuerung (Längsschnitt).

wird; aus der letzteren wird nämlich das fertig geschmolzene Glas entnommen, während der Glassatz oben eingetragen wird. Mit diesem Eintragen fährt man zunächst fort, bis der Hafen mit flüssigem Glas gefüllt ist. Nunmehr steigert man die Temperatur auf etwa 1200° , bewirkt durch eine auf den Boden des Hafens eingeführte Kartoffel, welche natürlich dabei verkohlt, oder durch arsenige Säure, neuerdings auch durch Einleiten von Sauerstoffgas, eine gleichmäßige Mischung des anfangs zähflüssigen und daher

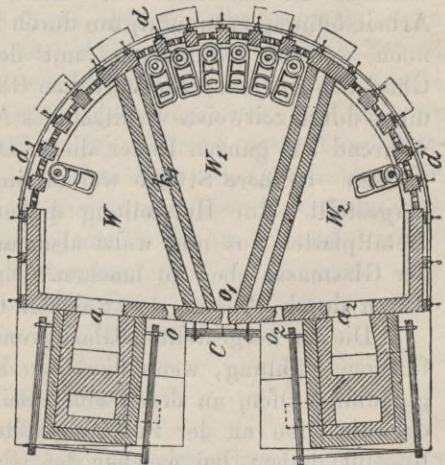


Fig. 19c. Wannenofen von Siemens mit Regenerativfeuerung (Grundriß).

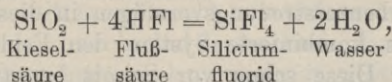
unhomogenen Glases. Die arsenige Säure und der Sauerstoff oxydieren gleichzeitig das grünfärbende Eisenoxydul-(FeO)-Silikat zu fast farblosem Eisenoxyd-(Fe₂O₃)-Silikat; diese Behandlung hat also nur bei der Tafelglasfabrikation zu erfolgen, soweit man sich nicht, wie schon oben erwähnt, zum Zwecke der Entfärbung des Braunsteins bedient. Nach Beendigung dieses Läuterungsprozesses läßt man das Glas auf etwa 800° erkalten und kann es nun aus dem Hafen entnehmen.

Billiger arbeiten natürlich die Wannenöfen, um deren Konstruktion sich Friedrich Siemens verdient gemacht hat. Die ganze, sehr geräumige „Wanne“ ist mit flüssigem Glas gefüllt, über dessen Oberfläche unmittelbar die heiße Flamme der Regenerativ-Gasfeuerung streicht. Abgesehen von den kostspieligen Glashäfen wird also bei diesem Großbetrieb erheblich an Brennmaterial gespart. Der abgebildete Ofen hat drei Wannen $W W_1 W_2$, in deren jeder also eine besondere Glassorte hergestellt wird. Die Flamme tritt abwechselnd bei a_1 ein und bei a_2 aus und umgekehrt bei a_2 ein und bei a_1 aus. Der Glassatz wird, wie Fig. 19c erkennen läßt, bei o, o_1, o_2 eingeführt und erhitzt sich in dem Maße mehr und mehr, als er der heißesten Mittelzone der Wannen sich nähert, woselbst die Läuterung erfolgt. Den Öffnungen o gegenüber liegen die Arbeitsöffnungen d , in deren Nähe der Ofen so kalt gehalten wird, daß das Glas hier mit einer Temperatur von 800° entnommen werden kann. Man sieht, daß der Wannenofen ununterbrochen arbeitet, während der Glashafen nach Beendigung einer Charge frisch beschickt wird.

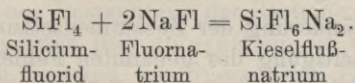
Die weitere mechanische Verarbeitung des Glases, welche hier nur kurz besprochen werden kann, erfolgt bei Herstellung kleinerer Stücke mit Hilfe der Glasbläserpfeife, einem eisernen Rohre, mit welchem der Glasbläser eine kleine Menge zähflüssigen Glases aus der Arbeitsöffnung entnimmt, um durch Blasen, Beschneiden des erhaltenen, noch weichen Hohlkörpers mit der Schere, Auflegen von weichen Glasfäden zu Dekorationszwecken Gläser u. dergl. herzustellen, die allerdings durch zeitweises Erhitzen des Arbeitsstückes in der Arbeitsöffnung während der ganzen Dauer dieser Operationen weich gehalten werden müssen. Größere Stücke werden in ähnlicher Weise mittels Druckluft hergestellt. Zur Herstellung dicker Glasplatten gießt man Glas auf Metallplatten aus und walzt alsdann darüber, um auch die obere Seite der Glasmasse eben zu machen. Endlich werden noch billigere Glaswaren durch Pressen des weichen Glases in Metallformen hergestellt.

Die so hergestellten Glaswaren bedürfen nun sämtlich einer sorgfältigen Kühlung, wenn dieselben haltbar sein sollen. Man hat also geräumige Öfen, an deren einer Seite sich eine Feuerung befindet, so daß die Öfen an der Feuerungsseite etwa die Temperatur (schwache Rotglut) haben, bei welcher das Glas verarbeitet wurde, während mit zunehmender Entfernung von der Feuerung die Temperatur ganz all-

mählich abnimmt. Die Glasfabrikate werden in den heißesten Teil der Öfen eingeführt und etwa auf eisernen Wagen allmählich durch den Ofen hindurchgeschoben, welchen sie erst nach einigen Tagen erkaltet verlassen. Die weitere Formgebung, soweit solche notwendig ist, und die Dekoration erfolgt alsdann durch Schleifen, mittels des Sandstrahlgebläses oder durch Ätzen mit Lösungen von sauren Fluoriden. Die in diesen enthaltene Flußsäure (Fluorwasserstoff) bildet mit der Kieselsäure des Glases Siliciumfluorid:



welches indes nicht gasförmig entweicht, sondern sich mit dem Fluorid zu kristallinischem kieselfluorwasserstoffsäurem Salz vereinigt:



Auf der Bildung dieser Salze beruht also das Mattätzen des Glases. Die Teile, welche man nicht ätzen will, schützt man durch Einfetten vor der Wirkung der Säure.

Es erübrigt noch wenigstens mit einigen Worten auf die Herstellung von Glas für bestimmte Zwecke, nämlich für Thermometer, optische Instrumente und chemische Laboratoriumsapparate einzugehen, da auf diesem Gebiete die deutsche Glasindustrie, dank den Arbeiten von Schott in Jena, in den letzten Jahrzehnten ungewöhnliche Erfolge erzielt hat. Die Thermometer litten früher an dem Übelstande, infolge von elastischen Nachwirkungen des Glases ihren Nullpunkt im Laufe der Zeit zu ändern, also die Temperatur falsch anzuzeigen. Im Jahre 1883 zeigten gleichzeitig Weber, daß dieser Fehler wegfällt, wenn man natronfreies Kaliglas, und Schott, daß derselbe wegfällt, wenn man kalifreies Natronglas verwendet. Aber nur der letztere Befund war technisch wichtig, nicht nur weil Natronglas niedriger schmilzt und daher besser zu verarbeiten ist, sondern vor allem, weil kalifreie Soda leicht und billig zu beschaffen ist, während natronfreie Pottasche schwer zugänglich ist. Schott suchte dann unter den zahlreichen Natrongläsern ein solches, welches auch gegen die Einwirkung von Wasser und Luft beständig ist und so enthält das im In- und Ausland weit verbreitete Jenenser Thermometerglas:

14 %	Natron Na_2O
7 %	Zinkoxyd ZnO
7 %	Kalk CaO
2,5 %	Tonerde Al_2O_3
2 %	Borsäure B_2O_3 .

Die letztere Säure setzt den Schmelzpunkt des Glases noch weiter herab und erleichtert die Bearbeitung.

In ähnlicher Weise hat man durch systematische Studien wesentliche Verbesserungen der für optische Instrumente benutzte Glassorten erzielt. Auch der Nichtfachmann kennt den Fehler vieler Operngläser, farbig (Regenbogenfarben) umränderte Bilder zu geben. Beeinträchtigt dieser Umstand schon den Wert eines Opernglases, so ist er erheblich schwerwiegender bei wertvollen Mikroskopen und Fernrohren. Man beseitigt diesen Fehler schon lange, aber nicht mit vollem Erfolge, indem man statt einer Linse mehrere Linsen mit verschiedenem Lichtbrechungs- und Farbenzerstreuungsvermögen in diese Instrumente einsetzte, so daß das kombinierte System den Fehler der Einzellinse möglichst aufhob. Diese schon vor Schott benutzten Gläser waren

das bleifreie schwach lichtbrechende Crownglas,
 „ bleihaltige stark „ Flintglas.

Schott hat durch Abänderung der Zusammensetzung beider Glassorten eine vollständige Beseitigung des genannten Fehlers ermöglicht. Sein Flintglas unterscheidet sich von dem früher üblichen durch seinen hohen (30 % und mehr) Borsäuregehalt, und als Crownglas konnte er ein aus

28 %	Bariumoxyd BaO
8 %	Tonerde Al ₂ O ₃
59,5 %	Phosphorsäure P ₂ O ₅
3 %	Borsäure B ₂ O ₃
1,5 %	Arsensäure As ₂ O ₅

bestehendes Material benutzen, daß die typischen Bestandteile des Glases (Kieselsäure, Alkali und Kalk) überhaupt nicht mehr enthält, aber trotzdem die Eigenschaften eines guten durchsichtigen Glases besitzt.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zahlreichen neuen Glassorten sind natürlich eingehend studiert worden; so konnten Gläser hergestellt werden, welche beim Erhitzen sich fast ebenso stark ausdehnen wie Eisen, während andere sich nur halb so stark und noch weniger ausdehnen. Auf diesen Beobachtungen basiert die Fabrikation des Jenenser Verbundglases. Man stellt Glasröhren sowie namentlich auch Kolben u. dergl. für den Gebrauch in chemischen Laboratorien aus zwei Glassorten so her, daß die Innenseite aus Glas mit großem, die Außenseite aus Glas mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten besteht. Derartige Gefäße sind gegen Temperaturschwankungen so unempfindlich, daß man gegen die aus Verbundglas hergestellten Wasserstandsrohren eines Dampfkessels kaltes Wasser spritzen kann, ohne das Glas zu sprengen, und daß man im Laboratorium Gefäße aus Jenenser Glas, in denen man Wasser oder andere Substanzen kochen will, direkt über den Bunsenbrenner stellen kann, während man früher unter Verlust an Wärme und Zeit ein Drahtnetz unterlegen mußte. Berücksichtigt man noch, daß man auch gelernt hat,

Glas herzustellen, welches von Chemikalien sehr wenig angegriffen wird, so sieht man, welche Erfolge rationelle wissenschaftliche Arbeit auf Gebieten erzielen kann, die der Chemie scheinbar ziemlich fern liegen.

5. Tonwarenindustrien.

Die in der Natur weit verbreiteten Tonlager sind im Laufe der geologischen Entwicklung durch Verwittern tonerhaltiger Silikate entstanden. Die Verwitterung beruht teils auf mechanischen Vorgängen, indem die Felsmassen abwechselnd austrocknen, dann Wasser aufsaugen und, durch den Frost auseinander gesprengt, abstürzen und von dem Wasser zerrieben werden; dazu kommen chemische Vorgänge, indem der Sauerstoff und besonders die Kohlensäure der Luft zersetzend einwirken und das Wasser Bestandteile der Gesteine auflöst und chemisch zerlegt. Um ein klareres Bild zu erhalten, so ist ein Hauptbestandteil der granitischen Gesteine, des Gneises und Porphyrs, der Feldspat (Orthoklas) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. Ist dieses Silikat hinreichend lange verwittert, so ist alles Kali und viel Kieselsäure ausgelaugt und es hinterbleibt die gegen Wasser und die Atmosphäre beständige sogenannte „reine Tonsubstanz“ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Tonlager können auf derselben (primären) Lagerstätte sich befinden, wo ihre Muttergesteine anstanden; oder der Ton kann durch Flußläufe auf eine niedriger gelegene „sekundäre“ Lagerstätte überführt sein. Die Verwitterung kann in beiden Fällen mehr oder weniger weit vorgeschritten sein, und so findet sich die reine Tonsubstanz selten einigermaßen rein als Kaolin oder Porzellanerde, meist durch Bestandteile des Urgebirges (unverwitterten Feldspat und Quarz), sodann aber noch durch andere Stoffe, wie Eisenoxyd, Magnesia, Alkalien, verunreinigt. Die reine Tonsubstanz ist unschmelzbar, Verunreinigungen machen sie, um so mehr, je größer ihre Menge ist, leicht schmelzbar, wie das Beispiel des gewöhnlichen Lehms zeigt.

Die praktische Verwertbarkeit der Tone beruht auf ihrer Plastizität. Beim Brennen der geformten Gegenstände wird zunächst Wasser abgegeben, und indem bei steigender Temperatur die genannten Verunreinigungen mit einem Teile der reinen Tonsubstanz Doppelsilikate bilden, kommen die letzteren zum Schmelzen und fritten den nicht zum Schmelzen kommenden Rest zu einem Scherben zusammen. Je reiner der Ton, d. h. je reicher an reiner Tonsubstanz, je ärmer an Alkali bzw. Eisenoxyd, um so höhere Hitze ist erforderlich, um dies Zusammenfritten zu bewirken. Diesen Umstand benutzt man, um mit den sogenannten Seeger-Kegeln, die man in die Öfen einsetzt, die Ofentemperatur annähernd zu messen. Man hat 35 Sorten dieser Kegel:

Nr. 35 ist reine Tonsubstanz $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$

Nr. 34 ist zusammengesetzt nach $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$;

in den weiteren Kegeln wird zunächst der Kieselsäuregehalt bis auf 10 SiO_2 gesteigert, weiterhin wird noch Kali und Kalk eingeführt, während auf 1 Molekül Tonerde stets 10 Moleküle Kieselsäure kommen, z. B. ist

Nr. 26 zusammengesetzt nach $\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\} 7,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 72 \text{ SiO}_2$

Nr. 20 " " " $\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\} 3,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 39 \text{ SiO}_2$

(entspricht dem Hartporzellan-Scharffeuer)

Nr. 5 ist zusammengesetzt nach $\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\} 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ SiO}_2$

Je mehr Kieselsäure und weiterhin je mehr Alkali und Kalk die Kegel enthalten, um so niedriger liegt ihr Schmelzpunkt. Man kann daher diese 35 Kegel wie ein Thermometer benutzen und beispielsweise feststellen, daß in einem Porzellanofen Kegel 19 schmilzt, Kegel 21 aufrecht stehen bleibt und Kegel 20 zu erweichen beginnt, d. h. daß die zum Brennen von Hartporzellan erforderliche Temperatur herrscht.

Solche Zusätze von alkali-, kalk- und kieselsäurehaltigen Stoffen macht man daher auch in der Tonwaren-, speziell der Porzellan- und Steingutwarenfabrikation, wenn der verarbeitete Ton an sich einen zu hohen Erweichungspunkt hat. Man ist außerdem natürlich in der Lage, nur eben zum beginnenden Erweichen oder höher zu erhitzen, in letzterem Falle wird man einen dichten Scherben, im ersteren Falle ein poröses Material erhalten. Hiernach und nach der durch Abwesenheit oder Anwesenheit von färbenden Stoffen, wie Eisenoxyd, bedingten Färbung unterscheidet man daher

I. Poröse Tonwaren, Scherben saugend, Bruch erdig,

a. Scherben wenig klingend, glasiert oder unglasiert: Ziegelware;

b. Scherben ziemlich klingend,

1. Scherben gelblich bis rötlich:

gewöhnliche Töpferware,

ordinäre Fayence mit weißer oder gefärbter zinnhaltiger Glasur,

2. Scherben weiß oder nahezu weiß, schwer schmelzbar, nicht durchscheinend: feine Fayence, Steingut;

II. Dichte Tonwaren, Scherben nicht saugend,

a. Scherben gefärbt und nicht durchscheinend,

1. glasiert: Steinzeug,

2. unglasiert: beispielsweise Wedgwood;

b. Scherben weiß und durchscheinend, glasiert oder unglasiert: Porzellan (Hartporzellan, Weichporzellan, Biskuitporzellan).

Als Beispiele sollen hier die Verfahren zur Herstellung der Ziegelwaren, der feuerfesten Steine, des Steingutes und Porzellans kurz besprochen werden.

Bei den **Ziegelwaren** hängt die Qualität, insbesondere die Feuerbeständigkeit, von der Zusammensetzung des verarbeiteten Tons ab.

Um letzteren zur Verarbeitung vorzubereiten, läßt man ihn auswintern, dann im Sommer austrocknen, um ihn dann, in einzelnen Fällen nach Einschaltung eines Schlämmprozesses, welcher grobe Verunreinigungen, Steine und Sandkörner, entfernt, in Knetmaschinen zu mischen, zu Steinen, Röhren u. dergl. zu formen und diese nach langsamem Trocknen zu brennen. Das

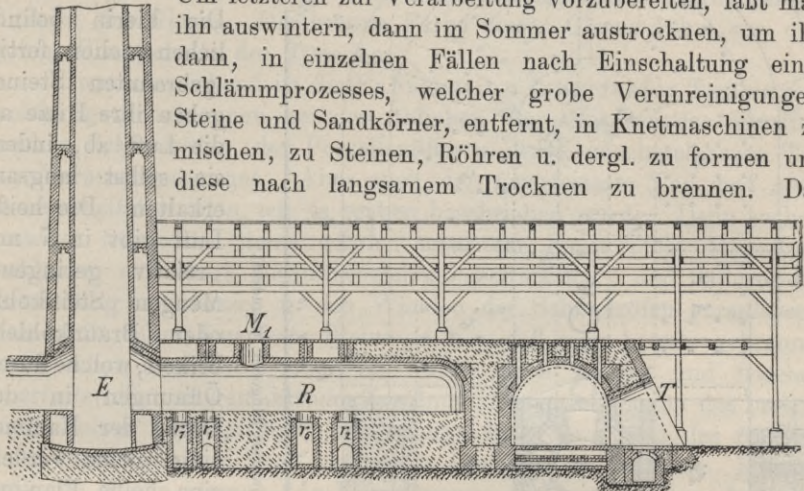


Fig. 20a. Hofmannscher Ringofen (Längsschnitt).

Brennen geschieht, soweit nicht noch die veralteten, bei großem Kohlenverbrauch ungleichmäßige Ware liefernden Meiler benutzt werden, in dem Hofmannschen Ringofen. (Fig. 20, a bis c.)

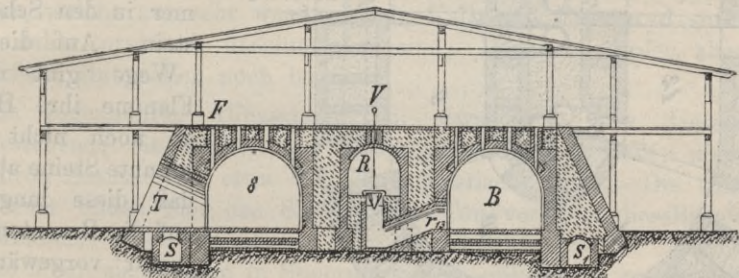


Fig. 20b. Hofmannscher Ringofen (Querschnitt).

Ein gewölbter, in 14 Kammern eingetellter Kanal dient als Brennraum; aber nur 11—12 Kammern sind mit Steinen gefüllt, die übrigen sind leer bezw. werden ausgeräumt oder mit zu brennenden Steinen neu gefüllt. Wird etwa Kammer 1 ausgeräumt, so wird gleichzeitig 14 neu gefüllt, während 7 im Vollfeuer steht. Zwischen 13 und 14 ist eine Papierscheidewand angebracht. Die zur Unter-

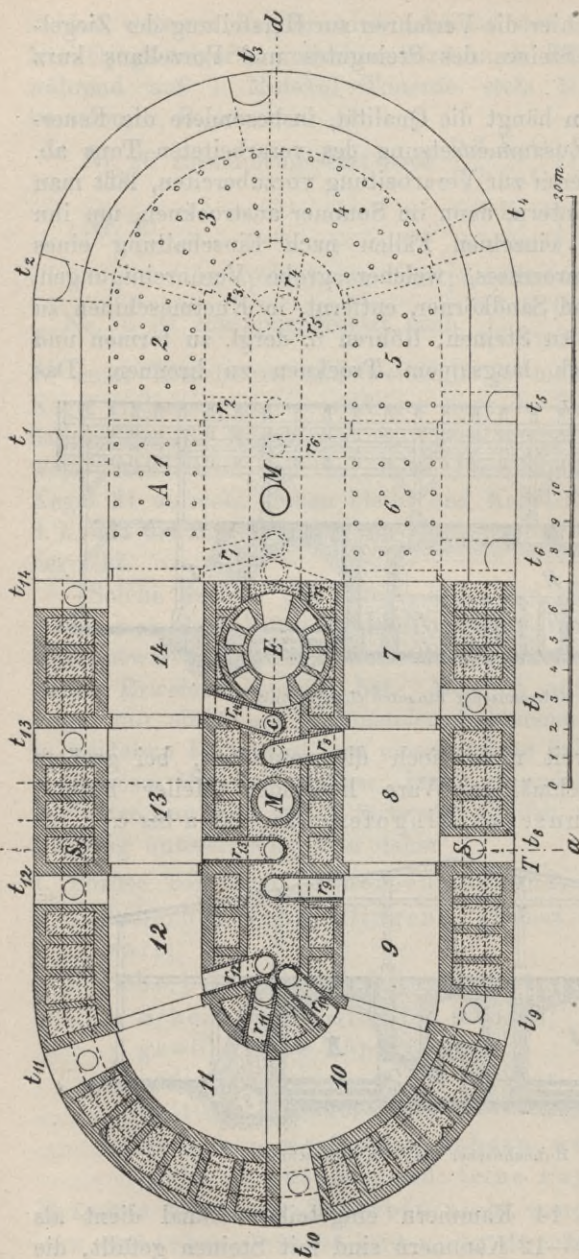


Fig. 20 c. Hofmannscher Ringofen (Grundriß).

haltung des Verbrennungsprozesses in 7 erforderliche Luft tritt in Kammer 1 ein und zieht durch die Kammern 2—6. Die hierin befindlichen, schon fertig gebrannten Steine geben ihre Hitze an die Luft ab, indem sie selbst langsam erkalten. Die heiße Luft gibt in 7 mit relativ geringen Mengen Steinkohle oder Braunkohlenbrikets, welche durch Öffnungen in der Decke der Kammer eingeworfen werden, eine heiße Flamme.

Diese Flamme streicht durch die folgenden Kammern 8—13 und geht aus der letzteren Kammer in den Schornstein. Auf diesem

Wege gibt die Flamme ihre Hitze an noch nicht gebrannte Steine ab, so daß diese langsam auf die Brenntemperatur vorgewärmt werden. Ist Kammer 7 gar gebrannt, so kommt Kammer 8 ins Vollfeuer, gleichzeitig wird 2 ausge-

räumt, 1 mit neuen Steinen beschickt und die Papierwand zwischen 1 und 14 errichtet, so daß die Rauchgase nunmehr aus 14 zum Schornstein ziehen. Der Betrieb ist also ein ununterbrochener und sehr rationeller.

Die Ziegelwaren, insbesondere die Tonröhren, müssen glasiert werden, wenn sie wasserundurchlässig sein sollen. Man erreicht dies, indem man in die Feuerungen — dieselben haben bei der Tonröhrenfabrikation mehr Ähnlichkeit mit den in Steingutfabriken üblichen — Kochsalz wirft. Das verdampfte Salz veranlaßt auf der Oberfläche der Tonröhren die Bildung eines leicht schmelzenden natronhaltigen Silikats, der Glasur. Die braune Farbe dieser Glasur rührt von dem hohen Eisengehalte des Tons her.

Etwas abweichend ist die Fabrikation feuerfester Tonwaren, welche natürlich einen bei den üblichen Temperaturen der metallurgischen Schmelzöfen, der Porzellanöfen u. dergl. unerschmelzbaren Ton zur Voraussetzung hat. Aber auch der feuerfesteste Ton darf nicht so verarbeitet werden, wie es soeben beschrieben wurde. Denn so hergestellte feuerfeste Steine würden zwar im Feuer nicht schmelzen, wohl aber sich stark zusammenziehen („schwinden“) und dadurch die Entstehung von Rissen in den Wänden der Schmelzöfen veranlassen. Man stellt daher feuerfeste Steine so her, daß man bereits gebrannte bzw. schon benutzte feuerfeste Steine grob pulvert und frischen feuerfesten Ton in gemahlenem Zustande zusetzt. Obschon das erstere grobe Pulver nicht plastisch ist, genügt doch der Zusatz des frischen Tons, um ein hinreichend plastisches Gemenge zu erhalten. Hieraus geformte Steine können nun beim Brennen nicht schwinden, denn die größeren Teile des bereits einmal benutzten feuerfesten Materials sind einer weiteren Schwindung nicht mehr fähig, und dienen gewissermaßen als Skelett, welches durch den zugesetzten frischen Ton zusammengeschweißt wird.

Die gewöhnlichen feuerfesten Steine bestehen aus solchen Tonarten, welche nur sehr wenig Alkali, Kalk und Eisenoxyd enthalten und daher praktisch unerschmelzbar sind. Daneben werden aber als feuerfeste Materialien noch benutzt:

1. die sogenannten Dinassteine, zu etwa 98 % aus Kieselsäure bestehend; sie werden aus Quarzitzkörnern hergestellt, die man durch Zusatz von etwa 2 % Ton plastisch macht. Die Quarzitzkörner bilden hier das Skelett, der Ton verkittet dieselben beim Brennen.
2. die Magnesia, welche in Steiermark und anderwärts vorkommt und an Feuerbeständigkeit alle anderen Stoffe übertrifft, läßt sich auch mit Hilfe von Teer oder auf andere Weise zu Steinen u. dergl. verarbeiten und findet in der Stahlindustrie ausgedehnte Verwendung.
3. Kohlenstoffsteine, hergestellt aus Kokspulver, das durch Bindemittel verbunden wird, dienen vereinzelt in der Eisenindustrie als feuerfestes Ofenfutter.

Steingut und Porzellan.

Für diese beiden Klassen von Tonwaren kommen nur besonders reine, d. h. eisenfreie, und sich demzufolge weiß (Porzellan) oder fast weiß (Steingut) brennende Rohmaterialien in Betracht. Der benutzte Ton ist daher der weiße Kaolin, also ein durch weitgehende Verwitterung feldspatreicher Gesteine entstandener Ton. Demnach ist der Erweichungspunkt des Kaolins ein so hoher, daß man ihm als Materialien, welche die in ihm enthaltene reine Tonsubstanz beim Brennen verkitten können, teils Kieselsäure in Form von Quarz oder Feuerstein, teils auch alkalihaltigen Feldspat und Kreide (Calciumcarbonat) zusetzt. Geeigneter weiß brennbarer Kaolin findet sich in Deutschland in Morl, Sennewitz und Trotha bei Halle, welche den Kaolin für die Berliner, und bei Meißen, welches den Bedarf für die Sächsische Porzellanmanufaktur liefert. Österreich-Ungarn hat Kaolin in Zedlitz bei Karlsbad, in Brenditz in Mähren und in Prinzdorf in Ungarn, Frankreich in St. Yrieux bei Limoges. Bedeutender sind indes die Kaolinlager von Cornwall (cornish stone), welche auch einen großen Teil des deutschen Bedarfes decken, sowie Kaolinlager in China und Japan. China ist auch die Heimat der Porzellanindustrie, während in Europa Böttger in Meißen im Jahre 1704 braunes und im Jahre 1710 weißes Porzellan zu fabrizieren lehrte. Die Sächsische Porzellanmanufaktur in Meißen ist daher die älteste Porzellanfabrik Europas.

Zur Steingutfabrikation wird ein weniger edler, fetter, sich weiß oder fast weiß brennender Ton benutzt. Im übrigen ist die Verarbeitung der Rohmaterialien in beiden Fällen nahezu die gleiche. Feuerstein und Feldspat werden durch Brennen mürbe gemacht und dann gemahlen, der Ton wird durch einen Schlämmpreß gereinigt und je nach der Zusammensetzung des Tones der letztere mit den erstgenannten Produkten naß gemischt. Die breiartige Masse trennt man durch Absitzenlassen oder gewöhnlich in Filterpressen von dem Wasser. Die Filterpressen (vergl. die Abbildung im Kapitel Zucker) bestehen aus einer Anzahl Rahmen, welche durch 2 Kopfstücke, ein feststehendes und ein bewegliches zusammengehalten werden. Die Rahmen sind mit Filterstücken bespannt. Wenn daher bei geschlossener Presse etwa durch eine Pumpe die Porzellanmasse durch den mittleren die einzelnen Filterkammern durchsetzenden Kanal eingepreßt wird, so fließt das Wasser durch die Tücher klar ab und wird in einer gemeinsamen Sammelrinne aufgefangen. Die festen Bestandteile dagegen bleiben als Filterkuchen in den einzelnen Filterkammern, aus welchen sie nach dem Öffnen der Presse entnommen werden. Man läßt dieselben vor der weiteren Verarbeitung längere Zeit lagern. Die Masse enthält bei Porzellan

40—66 % reine Tonsubstanz

40—12 % Quarz

15—30 % Feldspat,

selten auch etwas Kreide. Die Masse für Steingut, welches weniger hoch erhitzt wird und daher einen niederen Erweichungspunkt haben darf, enthält mehr Kieselsäure und weniger Tonsubstanz.

Die gelagerte Masse wird nunmehr entweder auf der Töpferscheibe oder durch Eingießen der in Wasser aufgeführten Masse in Gipsformen, durch Pressen der ziemlich trockenen Masse oder auf andere, dem jeweiligen Zweck angepaßte Art und Weise in die Form der herzustellenden Gebrauchsgegenstände gebracht. Nachdem diese langsam getrocknet sind, werden sie beim Porzellan bei Silberschmelzhitze, beim Steingut bei niederer Temperatur verglüht. Dabei muß die Einwirkung der direkten flugstaubhaltigen Flamme vermieden werden, denn dieser Flugstaub würde eine partielle Glasur oder Färbung der entstehenden Biskuitgegenstände bewirken. Man setzt also die zu verglühenden Stücke in Kapseln aus feuerfestem Ton ein. Das Verglühen erfolgt ebenso wie das spätere Fertiggutbrennen in domartigen Öfen (Fig. 21), in welche unten an der Peripherie zahlreiche Feuerungen eingebaut sind. Die Flammen schlagen in das Innere der Öfen, umspülen die Kapseln und fallen alsdann in unter der Sohle des Ofens angeordnete Kanäle, welche entweder zum Schornstein oder bei dem in der Zeichnung abgebildeten Porzellanofen in eine höhere Etage des letzteren führen. In letzterer findet dann das Verglühen, in der unteren das Glattbrennen statt, welches, wie wir sehen werden, eine höhere Temperatur erfordert. Diese Brennöfen entsprechen nicht den Anforderungen, die man hinsichtlich eines sparsamen Brennmaterialaufwandes stellen muß; aber die als Ersatz benutzten Öfen mit Gasfeuerung haben sich noch sehr wenig eingeführt.

Die in der angeführten Weise erhaltene Biskuitware muß nunmehr glasiert werden. Beim Porzellan besteht die Glasur aus den gleichen Grundbestandteilen wie das Porzellan selbst, nämlich aus Kaolin, Quarz und Feldspat, denen aber noch Kreide zugesetzt ist. Es ist also eine Porzellanmischung von niedrigerem Erweichungspunkt als die Biskuitware. Die letztere wird meist in Wasser eingetaucht, in welchem die Bestandteile der Glasur aufgeschlämmt sind; auch kann die Glasur in anderen Fällen durch Begießen, Bespritzen ausnahmsweise auch durch Bestauben aufgetragen werden. Das Einbrennen der Glasur (der Glattbrand) erfolgt wiederum in Kapseln bei anfangs reduzierender (rußender) später oxydierender Flamme und sehr hoher Temperatur. Dabei kommt die Glasur so völlig zum Schmelzen, daß sie ganz von dem Biskuitscherben aufgesaugt und dieser durchscheinend wird. Wichtig für das Gelingen des Glattbrandes ist es, daß Biskuit und Glasur gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen d. h. sich beide gleich stark beim Erhitzen ausdehnen, da im entgegengesetzten Fall die Glasur haarrissig wird.

Ganz andere Verhältnisse hat man bei der Glasur des Steinguts. Ist schon der Biskuitscherben des Steinguts bei viel niedrigerer Tem-

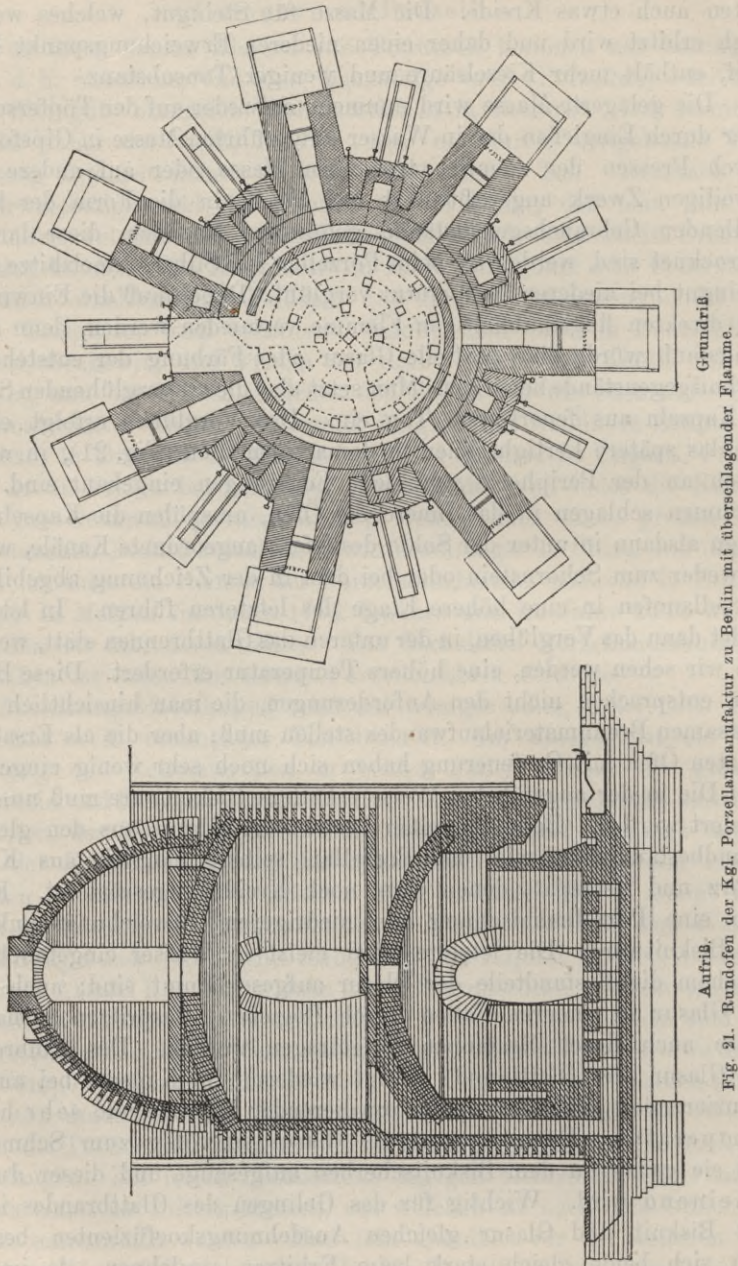


Fig. 21. Rundofen der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin mit überschlagender Flamme.

peratur gebrannt als beim Porzellan, so wird erst recht bei dem Aufbrennen der Steingutglasur eine viel geringere Hitze gegeben. Dementsprechend verwendet man niedrig schmelzende weiße Glasuren,

Bleialkalisilikate oder bleifreie Gläser, deren Schmelzpunkt durch Borsäurezusatz herabgedrückt ist. Man schmilzt z. B. im letzteren Fall Feldspat, Quarz, Sand, Kaolin, Salpeter und Kreide mit Borsäure zusammen, mahlt die erhaltene Fritte und rührt sie mit etwas Kaolin an, um das Glasieren wie oben vorzunehmen. Will man stärker gefärbte Biskuitware (gemeine Fayence) glasieren, so setzt man der bleihaltigen Steingutglasur auch noch Zinndioxyd zu, welches die Glasur undurchsichtig macht.

Verschieden ist auch die Art und Weise wie Porzellan und Steingut dekoriert werden. Beim Porzellan wird in der Regel die fertige glasierte Ware bemalt und die Farbe in einem dritten bei Luftabschluß in der Muffel erfolgenden Brand eingebrannt. Beim Steingut dagegen wird die Farbe auf die Biskuitware aufgetragen und eingebrannt, darauf glasiert mit farbloser oder schwach gefärbter Glasur (Unterglasurfarben).

Die gewöhnlich zur Dekoration des Porzellans benutzten Schmelzfarben sind Gemenge von Farbkörpern mit borsäuren bezw. kieselsäuren Bleioxydflüssen. Als Farbkörper kommen dabei ebenso wie für die Unterglasurfarben Oxydgemische in Betracht, welche bei hoher Temperatur verschmolzen oder zusammengesintert sind und zwar

- für blau: Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Tonerde
- „ grün: Chromoxyd, Kobaltoxyd und Tonerde
- „ braun: Eisen- Mangan- Chrom- und Nickeloxyd
- „ schwarz: Kobalt- Chrom- Mangan- und Kupferoxyd
- „ grau: Iridiumoxyd
- „ rot: Zinnoxid und Chromoxyd.

Abweichend hiervon besteht bei den Purpurfarben das färbende Prinzip aus sehr fein verteiltem metallischem Gold, welches beim Dunkelpurpur auf Zinnoxid, beim Rosenpurpur auf Tonerde abgelagert ist.

Eine andere Art der Dekoration ist durch die Benutzung der sog. Lüster ermöglicht. Wenn man eine Lösung von harzsaurem Natron, erhalten aus entwässertem Fichtenharz und entsprechenden Mengen Natronlauge, mit Metallsalzen wie Kobaltchlorid, Goldchlorid usw. versetzt, so fallen die in Wasser unlöslichen harzsauren Salze dieser Metalle (Kobaltresinat, Goldresinat etc.) aus. Diese Resinate sind in Lavendelöl leicht löslich, so daß man sie in diesem Öl gelöst zum Bemalen des Porzellans benutzen kann. Beim Verglühen verkohlt die organische Substanz und das Kobaltoxyd und ähnliche Oxyde werden von der Glasur unter Bildung des entsprechenden gefärbten Glasflusses aufgenommen während z. B. Gold als Metall abgelagert wird und eine zarte Rosafärbung erzeugt. Zum Zweck der ächten Vergoldung wird so verfahren, daß man aus Goldsalzlösungen durch reduzierende Substanzen wie Ferrosulfat, Merkuronitrat, schweflige Säure gefälltes Gold mit basischem Wismutnitrat und Chlorsilber oder Quecksilberoxyd

Der Portlandcement ist ein basisches Kalk-Tonerdesilikat, welches zuerst im Jahre 1824 in England von Aspdin hergestellt, in Deutschland zuerst im Jahre 1852 von Bleibtreu fabriziert wurde. Da die Fabrikation mehr Kalk als Ton erfordert, so liegen die Cementfabriken meist in unmittelbarer Nähe von Kalkstein (Muschelkalk- oder Kreide-)lagern. Kalk und Ton werden entweder geschlämmt oder gemahlen, in jedem Fall aber in feinsten Verteilung innig gemengt und das feuchte Gemenge zu Ziegeln geformt. Diese werden getrocknet und dann in hohen Schachtföfen, in welche abwechselnde Schichten dieser Ziegel und Koks eingefüllt werden, gebrannt. Das Brennen gelingt nur bei sehr intensiver Hitze und liefert gesinterte graugrüne Cementklinker von großer Härte, welche von Zeit zu Zeit am unteren Ende des Schachtofens gezogen werden. Neuerdings beginnt man die Schachtföfen, anscheinend mit Erfolg, durch rotierende Öfen zu ersetzen. Die Cementklinker werden ausgelesen, die nicht gar gebrannten Stücke wandern in den Ofen zurück, die brauchbaren Klinker werden zu einem feinen Mehl vermahlen und in Fässer verpackt. Der deutsche Portlandcement besteht durchschnittlich aus

20—23 %	Kieselsäure SiO_2	2—4 %	Eisenoxyd Fe_2O_3
6—8 %	Tonerde Al_2O_3	1—2 %	Magnesia MgO
60—63 %	Kalk CaO	1—2 %	Kali und Natron $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$

Er ist also ein kalkreiches d. h. basisches Kalk-Tonerdesilikat.

Das Erhärten des Portlandcements mit Wasser erfolgt in 2 Stadien, dem meist rasch in maximal 2 Stunden und unter Temperaturerhöhung verlaufenden Abbinden und dem eigentlichen lange Zeit dauernden Erhärten. Der Cement wird von dem Wasser zersetzt, wobei wasserhaltige Silikate entstehen, deren Zusammensetzung noch nicht sicher erkannt ist. Soviel steht fest, daß der Cement Wasser chemisch bindet und mit ihm steinartige gegen das Wasser beständige Massen von großer Festigkeit bildet. Man mischt den Cement bei der Benutzung als hydraulischen Mörtel mit Sand und kontrolliert auch seine Qualität in der Art, daß aus 1 Teil Cement und 3 Teilen Sand Probestücke hergestellt und deren Zerreißfestigkeit nach 1 bis 4wöchigem Liegen in Wasser ermittelt wird; innerhalb dieser Zeit nimmt infolge fortschreitender Erhärtung die Festigkeit erheblich zu.

Eisenportlandcement. Cement wird in steigendem Umfang neuerdings auch aus Hochofenschlacke hergestellt, welche ein kalkärmeres Kalktonerdesilikat ist als der Portlandcement. Dieses in gewaltigen Massen auftretende Nebenprodukt des Eisenhochofenbetriebs hat man erst spät zu verwerten gelernt, indem man die feuerflüssige Schlacke in Wasser laufen läßt und den Schlackensand nicht nur als Bausand sondern auch mit Cement gemischt zur Herstellung von sog. Hochofensteinen, von Kanalisationsröhren usw. benutzt. Dieser Schlackensand dient nun auch als Rohmaterial der im Anschluß an Hochöfen

betriebenen Cementfabrikation. Man mengt den gemahlene Schlackensand mit gemahlendem Kalkstein und erhält aus dem Gemenge in analoger Weise wie dies oben beschrieben wurde, Cementklinker. Diese Cementklinker haben eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie der aus Ton und Kalk hergestellte Portlandcement:

Zusammensetzung der Hochofenschlacke.	Zusammensetzung der aus Hochofenschlacke hergestellten Cementklinker
Kieselsäure 27—35 %	20—25 %
Tonerde und Eisenoxyd 8—20 %	9—15 %
Kalk 44—52 %	54—60 %
Magnesia 0,5—5 %	0,6—5 %

Da bereits die Hochofenschlacke in Form des Schlackensandes hydraulische Eigenschaften hat, so bringen die Cement fabrizierenden Hochofenwerke in der Regel nicht die gemahlene Cementklinker sondern ein als „Eisenportlandcement“ bezeichnetes inniges Gemenge von 70 % Mehl aus Cementklinkern und 30 % Mehl aus Schlackensand in den Handel. Die Festigkeitsproben besteht dieser Hochofencement gut, wie er sich dauernd bewähren wird, muß die Zukunft lehren.

Puzzuolane. In der Natur finden sich mehrfach vulkanische Stoffe, welche mit Kalk gemengt als hydraulische Mörtel von alters her benutzt werden. Hierhin gehören die Puzzuolanerde von Puzzuoli bei Neapel und der Traß oder Tufstein aus dem Brohltal im Rheinland.

Romancement. Gewisse Kalkmergelnieren (z. B. von der englischen und französischen Küste) enthalten kieselsaure Tonerde und kohlsauren Kalk in solchen Mengenverhältnissen, daß man beim Brennen des in faustgroße Stücke zerschlagenen Rohmaterials einen hydraulischen Mörtel den sog. Romancement erhält. Derselbe wurde zuerst 1796 von Parker hergestellt und war der Vorläufer des Portlandcements.

7. Ultramarin.

Zu der großen Klasse technisch wichtiger Kieselsäurederivate gehört als letztes Glied das Ultramarin, der bekannte blaue Farbstoff, welcher chemisch als eine eigentümliche Doppelverbindung eines Natrium-Tonerdesilikats mit Schwefelnatrium zu betrachten ist; nach Heumann ist das Ultramarin $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$. Ein dem Ultramarin ähnliches Mineral, der blaue Lasurstein (lapis lazuli) findet sich selten und konnte daher in gemahlendem Zustand als Farbstoff nur in beschränkter Menge gebraucht werden. Ein auf die künstliche Herstellung der blauen Farbe des Lasursteins im Jahre 1826 von der französischen Akademie ausgesetzter Preis wurde 1828 an Guimet verliehen. Aber im gleichen Jahr publizierte der Heidelberger Chemiker Gmelin ein Verfahren und errichtete unabhängig von ihm Köttig in Meißen die erste Ultramarinfabrik,

welcher weitere in Leverkusen am Rhein und in Nürnberg nachfolgt. Die Rohprodukte der Ultramarinfabrikation sind einerseits Kaolin, andererseits Soda und Schwefel; doch kann man auch Natron und Schwefel in der Art einführen, daß man von schwefelsaurem Natron (Sulfat) und Kohle ausgeht, welche beim Glühen Schwefelnatrium Na_2S bilden. Man erhitzt also z. B. ein Gemenge von

100	Teilen	Kaolin
100	„	Soda
60	„	Schwefel
12	„	Kohle

oder man erhitzt ein Gemenge von

100	Teilen	Kaolin
83—100	„	Sulfat
17	„	Kohle

in Tiegeln, welche in größerer Anzahl in Flammöfen erhitzt werden. Neuerdings ist der Vorschlag gemacht worden, den Prozeß dadurch rationeller zu gestalten, daß man die Erhitzung in Retorten vornimmt, wobei man überschüssigen Schwefel wiedergewinnen und die schwefligsauren Gase, welche bei den Tiegelöfen mit den Feuergasen verdünnt in die Atmosphäre entweichen, leichter unschädlich machen könnte. Das erhaltene blaue Produkt wird fein gemahlen, mit Wasser zur Entfernung der anhaftenden Salze gelaugt und damit geschlämmt. Das Ultramarin dient zum Malen, Tünchen und Drucken, sowie zum Entfärben von Papier und Wäsche, deren an sich gelbliche Farbe nach dem „Bläuen“ rein weiß erscheint, falls nicht ein Überschuß an Ultramarin benutzt wurde. Die Zersetzbarkeit des Ultramarins durch Säuren und saure Salze, vor allem aber die Konkurrenz der Teerfarbstoffe haben die Entwicklung der Ultramarinindustrie nachteilig beeinflußt.

II. Chemische Metallurgie.

Die chemische Metallurgie ist derjenige Teil der chemischen Technologie, welcher sich mit der Herstellung der Metalle beschäftigt. Die Metalle werden in der Regel aus den in der Natur vorkommenden Metallverbindungen, den Erzen, nicht in einer Operation in reinem Zustand erhalten. Vielfach erfolgt vielmehr die Abscheidung der Metalle so, daß man zunächst den Metallgehalt in einem Zwischenprodukt anreichert, aus welchem erst durch weitere Operationen das Metall selbst erhalten wird. In fast keinem einzigen Fall ferner ist das Metall in dem Zustand, in welchem es zunächst erhalten wird, direkt zum praktischen Gebrauch geeignet. Es liegt das daran, daß die erhaltenen rohen Metalle noch Verunreinigungen enthalten. Die Kenntnis der Methoden, diese Verunreinigungen zu entfernen, bildet einen

ebenso wichtigen Zweig der chemischen Metallurgie, wie die Herstellung der Rohmetalle selbst. Aber auch die reinen Metalle sind nicht immer die Form, in welcher die Metalle am nützlichsten sind. Wir haben also drittens noch die Herstellung von sogenannten Legierungen zu besprechen, welche entweder durch Zusammenschmelzen mehrerer Metalle entstehen oder auch neben einem Metall ein Metalloid enthalten können; der letztere Fall liegt beim Eisen vor, welches stets kleine Mengen des Metalloids Kohlenstoff enthält.

Die Herstellung von Metallen erfolgte früher auf sog. Hüttenwerken und man bezeichnet daher die Metallurgie auch als Hüttenkunde. Wenn einige erst in neuerer Zeit zu praktischer Bedeutung gelangten Metalle in chemischen Fabriken hergestellt werden, so hindert dies nicht, die Technologie auch dieser Metalle gemeinsam mit derjenigen aller übrigen Metalle zu besprechen.

Es empfiehlt sich mit dem praktisch wichtigsten Metall zu beginnen.

A. Das Eisen.¹⁾

1. Die Eisenerze.

Die Erze dieses Metalls, welches nächst dem Aluminium das auf der Erde am weitesten verbreitete Metall ist, sind teils Sauerstoffverbindungen (Oxyde), teils Schwefelverbindungen. Bezüglich der letzteren kann auf das verwiesen werden, was in dem Kapitel Schwefelsäure über das Vorkommen des Pyrits FeS_2 und seine Verarbeitung auf Schwefelsäure gesagt wurde. Aus dem beim Abrösten des Pyrits hinterbleibenden, zunächst von seinem Gehalt an Kupfer bezw. Zink befreiten Eisenoxyd hat man nach Überwindung mancher Schwierigkeiten neuerdings Roheisen herzustellen gelernt. Immerhin sind als Rohstoffe für die Herstellung des Eisens ungleich wichtiger die oxydischen Eisenerze. Dahin gehören:

1. Der Roteisenstein, das wasserfreie Eisenoxyd Fe_2O_3 , welcher in roten erdigen Massen in beträchtlichen Ablagerungen in Deutschland in den Flußgebieten der Dill, Lahn und Sieg vorkommt, aber auch aus Nordspanien (vom Sommorostro bei Bilbao) und Nordafrika nach Deutschland importiert wird.

2. Der Magneteisenstein, das Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 mit dem prozentisch höchsten Metallgehalt aller Eisenerze kommt in Deutschland nur sehr selten vor. Ungeheure Lager dieses auch in Deutschland viel verhütteten Erzes finden sich dagegen im mittleren und nördlichen Schweden (Grängesberg, Gellivara).

1) Vergl. die vortreffliche vom Verein deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf herausgegebene „gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens“, Kommissionsverlag von A. Bagel, Düsseldorf.

3. Der Brauneisenstein, das wasserhaltige Eisenoxyd ist das verbreitetste, durch Verwitterung von Spateisenstein oder Pyrit entstandene oder aus Eisensalzlösungen niedergeschlagene und dann meist sehr phosphorreiche Eisenerz; hierhin gehören die unerschöpflichen Minettelager von Lothringen und Luxemburg sowie das Raseneisenerz. Diese früher wegen ihres Phosphorgehalts fast unbrauchbaren Erze sind durch das Thomasverfahren zu ungeahnter Wichtigkeit gelangt.

4. Der Spateisenstein, das meist manganhaltige Eisencarbonat FeCO_3 ist das charakteristische Erz des Siegerlands und Steiermarks. Um den Metallgehalt dieses Erzes zu erhöhen und dadurch an Transportkosten zu sparen, pflegt man den Spateisenstein zu „rösten“, d. h. in ähnlicher Weise wie den Kalkstein zu brennen. Dabei entweicht die Kohlensäure und es bildet sich unter Sauerstoffaufnahme Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 , welches also der Hauptbestandteil des gerösteten Spateisensteins ist. Das Rösten bietet aber noch einen anderen Vorteil, indem nämlich auch das in dem Spateisenstein eingesprengte Schwefelkupfer größtenteils abgeröstet und somit ein schwefelärmeres Roheisen erzielt wird, als es bei Verhüttung ungerösteten Spateisensteins fallen würde.

Neben diesen 4 Erzen gelangen zuweilen noch unreine Eisenerze wie Toneisenstein und Kohleneisenstein, vor allem aber eisenoxydreiche beim Puddeln, Schweißen, Walzen und Schmieden entstehende Schlacken bezw. Hammerschlag zur Verhüttung. Im allgemeinen sind nur diejenigen Eisenerze schmelzwürdig, welche mindestens 30% Metall enthalten. Ausnahmsweise können Erze von 25% Eisen verhüttet werden, wenn sie viel Kalk enthalten, in der Regel aber wird ein erheblich höherer Metallgehalt verlangt, sofern das Erz nicht in unmittelbarer Nähe des Hochofens billig gewonnen wird.

2. Die Roheisengewinnung im Hochofen.

Die neben dem Eisenoxyd in den Erzen enthaltenen Nebenbestandteile müssen in eine leicht schmelzbare Schlacke übergeführt und außerdem muß das Eisenoxyd zu flüssigem Roheisen reduziert werden. Es bedarf daher einerseits entsprechender Zuschläge, um eine solche Schlacke zu erzeugen, andererseits geeigneter Brennstoffe, welche nicht nur die erforderliche hohe Temperatur erzeugen, sondern auch reduzierend wirken. Da die Eisenerze stets Kieselsäure und Tonerde enthalten, so ist zur Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke, sofern der Eintritt erheblicher Mengen Eisenoxydul in dieselbe vermieden werden soll, ein Zuschlag an Kalk erforderlich, denn wie aus der Besprechung der Silikate erinnerlich, sind die Kalktonerdesilikate leicht schmelzbar. Der Zusatz an Kalkstein sinkt, wenn kalkhaltige Erze verhüttet werden, er steigt, wenn die Erze kieselsäurereich sind oder

wenn manganreichere Roheisensorten erblasen werden sollen; denn das Mangan verschlackt sich ausnehmend leicht. Die Brennmaterialien müssen dem Druck der im Hochofen auf ihnen lastenden Beschickung Widerstand leisten. Die früher allgemein benutzte Holzkohle wird nur noch in waldreichen Gegenden zur Herstellung von Qualitätseisen benutzt.

Man verwendet auch nur ausnahmsweise in Schottland und Nordamerika harte Steinkohlen (in den Vereinigten Staaten Anthrazit) als Brennmaterial. In Deutschland werden, nachdem die Holzkohle nicht mehr in Betracht kommt, ausschließlich Koks verwendet. Um die Koks zu verbrennen bedarf man ungeheurer Quantitäten von Luft, welche man im Interesse der Brennmaterialersparnis nicht kalt, sondern auf ca. 700—800° vorgewärmt in den Hochofen mit Hilfe von Gebläsmaschinen einbläst. Ein Hochofen, welcher täglich 150 t Roheisen produziert (die neuesten Öfen produzieren ein weit größeres Quantum), verbraucht

135 t Koks,

310 t Möller (so bezeichnet man das Gemenge von Eisenerz und Kalkstein),

575 t Luft.

Diese Menge Luft hat ein Volumen von 440000 Kubikmetern. Dabei ist aber in diesem Beispiel ein sehr hoher Eisen-gehalt der Erze angenommen. Bei ärmeren Erzen würde die

Erzeugung von 150 t Eisen nicht nur mehr Erz und Kalk, sondern auch mehr Koks und Luft beanspruchen.

Der Eisenhochofen ist ein Schachtofen, in dessen unterstem zylindrischen als Gestell bezeichneten Teil (*a*) sich das flüssige Eisen ansammelt, bedeckt von der ebenfalls flüssigen Hochofenschlacke, welche in dem Maße, wie sie sich bildet, ununterbrochen durch die Öffnung *r* abfließt. Oberhalb des Gestells befindet sich die Rast *b* und der Schacht *c*, dessen obere Öffnung als Gicht bezeichnet wird.

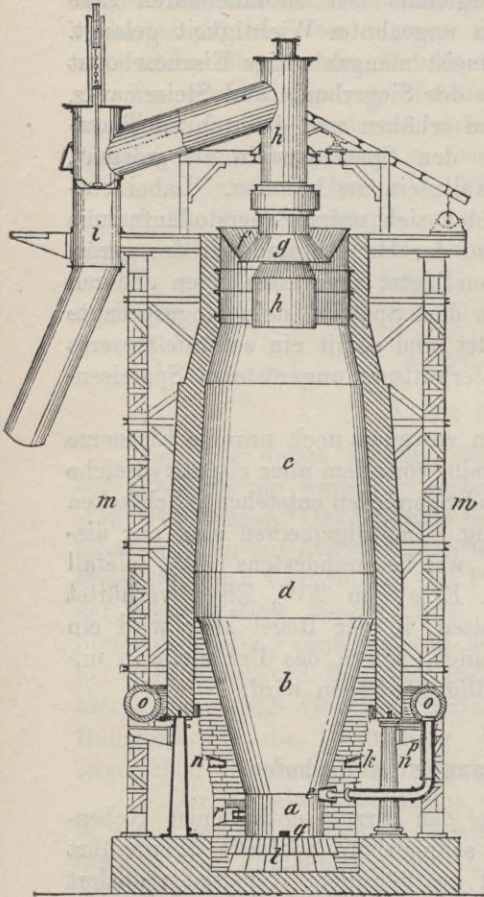
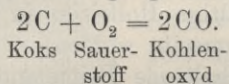


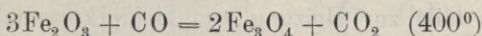
Fig. 22. Eisenhochofen.

Diese Gicht ist für gewöhnlich geschlossen, indem die den Hochofen verlassenden brennbaren Gase durch die in der Abbildung sichtbare weite Rohrleitung weggeleitet werden. Nur von Zeit zu Zeit wird die Gicht durch Heben oder Senken der Abschlußteile geöffnet, um zu chargieren. Dabei wird das eine Mal Möller, also Erze und Kalk, das nächste Mal Koks eingefüllt. Es sinken also in dem Hochofen immer abwechselnde Schichten von Möller und Koks allmählich herunter und wir müssen uns klar machen, auf welche Weise aus diesen Materialien die Endprodukte, flüssiges Roheisen und flüssige Schlacke entstehen.

Offenbar ist dazu in erster Linie eine sehr hohe Temperatur erforderlich und diese wird in dem oberen Teil des Gestells dadurch erzielt, daß hier Koks durch heiße Luft verbrannt werden. Die Luft wird durch gewaltige Gebläsemaschinen erst durch die sogenannten Winderhitzer getrieben und dann durch einen ringförmigen Kanal *o* in Düsen gepreßt, deren Öffnungen *e*, aus Bronze bestehend, in das Innere des Gestells hereinragen und durch Wasser, welches darin zirkuliert, kalt gehalten werden. Die Koks sind in solcher Menge vorhanden, daß dieselben nicht zu Kohlensäure, sondern zu Kohlenoxyd verbrannt werden. Der Vorgang ist also folgender:

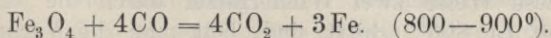


Dieses Kohlenoxydgas — gemengt mit dem Stickstoff der Luft — strömt also den allmählich im Hochofen heruntersinkenden Eisenerzen entgegen und wirkt in verschiedener Weise auf dieselben ein, je nach der Temperatur, welche in den einzelnen Teilen des Hochofens herrscht. Je tiefer die Beschickung herabsinkt, um so heißer wird sie, und erreicht sehr bald eine Temperatur von 400° , bei welcher bereits das Kohlenoxyd reduzierend auf Eisenoxyd einwirkt; nach der Gleichung

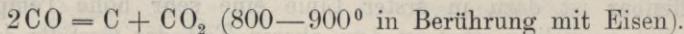


wird dabei das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt, das Eisenoxyd zu Eisenoxyduloxyd reduziert. Es ist nun wichtig zu bemerken, daß nicht alles Kohlenoxyd in dieser Weise zu Kohlensäure oxydiert wird. Vielmehr hört die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd auf, sobald etwa $\frac{1}{3}$ des Kohlenoxyds in Kohlensäure umgewandelt ist. Mithin tritt aus der Gicht ein noch kohlenoxydhaltiges, also brennbares Gas aus, auf dessen Verwertung zurückzukommen sein wird.

Erreichen die Eisenerze die Zone, welche die untere Hälfte des Schachts und die obere Hälfte der Rast umfassend, eine Temperatur von $800-900^{\circ}$ hat, so wirkt dabei das Kohlenoxyd energischer reduzierend, indem das Eisenoxydul zu metallischem Eisen reduziert wird.



Man muß sich diesen Vorgang richtig vorstellen; bei 800—900° ist das Eisen nicht schmelzbar. Es bildet sich also zunächst auf der Oberfläche der Eisenerzstücke schwammförmiges reines Eisen. Dieses reine Eisen schmilzt erst bei den höchsten im Hochofen gar nicht erreichten Temperaturen. Man würde daher das Eisen gar nicht so bequem im Hochofen schmelzen können, wenn nicht ein technisch ungemein wichtiger Vorgang im Hochofen stattfinden würde: Das metallische Eisen vermag Kohlenoxyd bei 800—900° unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Kohlensäure zu zerlegen:



Das reduzierte Eisen überzieht sich also mit fein verteiltem Kohlenstoff. Nun ist aber kohlenstoffhaltiges Eisen schon wenig über 1000° schmelzbar und bei weiterem Herabsinken der Beschickung schmilzt daher das kohlenfreie Eisen mit dem Kohlenstoff zu kohlenstoffhaltigem Roheisen zusammen. Gleichzeitig wird bei der hohen in der heißesten Zone des Hochofens herrschenden Temperatur auch Silicium aus der Kieselsäure und Mangan aus den manganhaltigen Eisenerzen in direkter Berührung mit glühenden Koks reduziert und so Silicium und Mangan in das kohlenstoffhaltige Roheisen in kleineren oder größeren Mengen eingeführt; andererseits werden in dieser Zone die Tonerde, Kieselsäure u. dergl. enthaltende Beimengungen der Erze mit dem Kalk zu flüssiger Schlacke verschmolzen.

Der Hochofen liefert also 3 Produkte:

1. das brennbare Gichtgas,
2. die Hochofenschlacke,
3. das Roheisen.

Die rund 20% Kohlenoxyd enthaltenden Gichtgase verbrannten früher nutzlos beim Austritt aus dem Hochofen. Später hat man ihren Heizwert teils zur Heizung von Dampfkesseln, teils zur Vorwärmung der Gebläseluft benutzt. Man verbrannte nämlich früher die Koks im Hochofen mit kalter Luft und hatte also viel mehr Koks nötig, um die erforderliche Hitze zu erzielen. Nunmehr preßt man heiße Luft in den Hochofen und erzielt damit eine erhebliche Ersparnis an Brennmaterial. Die Verwertung der Gichtgase beruht darauf, daß man dieselben in den sogenannten Winderhitzern verbrennt; in diesen Cowper-Apparaten, deren vier zu einem Hochofen gehören, wird das Gichtgas mit Luft in dem in der Zeichnung links sichtbaren zylindrischen Verbrennungsschacht verbrannt. Die Flamme fällt dann durch den rechts befindlichen, ein Gitterwerk aus feuerfesten Steinen vorstellenden Teil, gibt an diese ihre Hitze ab und geht von da unter die Dampfkessel und demnächst in den Schornstein. Nachdem auf diese Weise zwei Winderhitzer durch die verbrennenden Gichtgase auf ca. 800° erhitzt sind, läßt man die Verbrennung der

Gichtgase in den beiden anderen Cowper-Apparaten vor sich gehen, preßt dagegen die dem Hochofen zuzuführende Luft durch die zwei

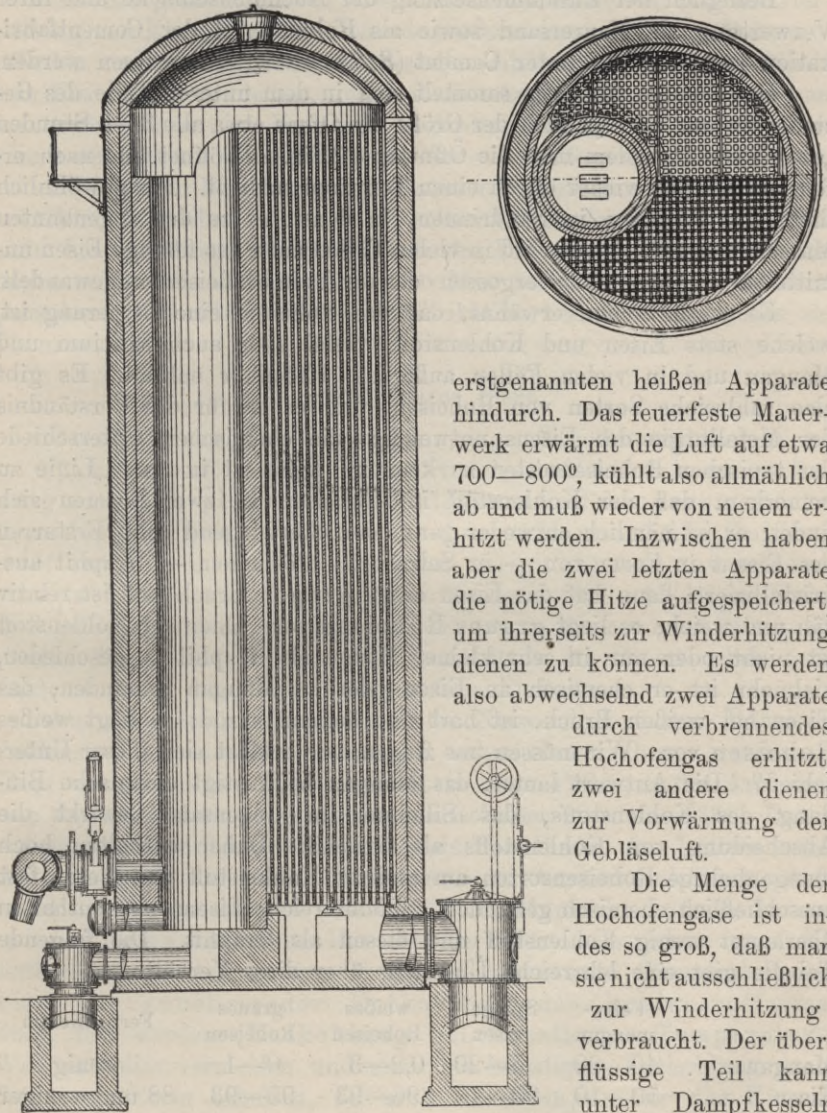


Fig. 23. Winderhitzer.

erstgenannten heißen Apparate hindurch. Das feuerfeste Mauerwerk erwärmt die Luft auf etwa $700-800^{\circ}$, kühlt also allmählich ab und muß wieder von neuem erhitzt werden. Inzwischen haben aber die zwei letzten Apparate die nötige Hitze aufgespeichert, um ihrerseits zur Winderhitzung dienen zu können. Es werden also abwechselnd zwei Apparate durch verbrennendes Hochofengas erhitzt, zwei andere dienen zur Vorwärmung der Gebläseluft.

Die Menge der Hochofengase ist indes so groß, daß man sie nicht ausschließlich zur Winderhitzung verbraucht. Der überflüssige Teil kann unter Dampfkesseln verbrannt werden.

Viel rationeller ist es

aber, sofern 2 oder womöglich noch mehr Hochöfen nebeneinander stehen, die Gichtgase nach Entfernung des Flugstaubs in Gasmotoren zu verbrennen. Die Einführung dieser Hochofengasmotoren, welche 1000 und mehr Pferdestärken liefern, ist der neueste große Fortschritt

der Hochofenindustrie und wird in steigendem Umfange diesen Werken und ihrer Umgebung billige motorische Kraft verschaffen.

Bezüglich der Zusammensetzung der Hochofenschlacke und ihrer Verwertung als Maurersand sowie als Rohmaterial der Cementfabrikation kann auf das unter Cement (S. 81) Gesagte verwiesen werden.

Das flüssige Roheisen sammelt sich in dem unteren Teile des Gestelles an und wird je nach der Größe des Ofens etwa alle 3—6 Stunden „abgestochen“, indem man die Öffnung q (Fig. 22) öffnet und nach erfolgtem Abstich wieder durch einen Tonpropf schließt. Für gewöhnlich fließt das Roheisen in Sandrinnen, in denen es zu den sogenannten Masseln erstarrt. Indes wird in vielen Fällen auch das flüssige Eisen unmittelbar zu Gußstücken vergossen oder direkt in Flußeisen umgewandelt.

Es wurde schon erwähnt, daß das Roheisen eine Legierung ist, welche stets Eisen und Kohlenstoff, meist aber auch Silicium und Mangan und in vielen Fällen außerdem Phosphor enthält. Es gibt also zahlreiche Sorten von Roheisen, und es ist für das Verständnis der Metallurgie des Eisens notwendig, die chemischen Unterschiede der typischen Roheisensorten zu kennen. Dazu ist in erster Linie zu bemerken, daß der Kohlenstoff im Roheisen in zwei Formen sich findet; er ist nämlich entweder ganz oder überwiegend beim Erstarren des Eisens in Form von — in Salzsäure unlöslichem — Graphit auskristallisiert; dann hat das Eisen einen grauen Bruch und ist relativ zäh und weich; es liegt graues Roheisen vor. Oder der Kohlenstoff ist nicht oder nur in sehr kleiner Menge als Graphit ausgeschieden, vielmehr ist er chemisch an Eisen oder an Mangan gebunden, das Eisen hat weißen Bruch, ist hart und äußerst spröd; es liegt weißes Roheisen vor. Wir müssen uns fragen, wie erklärt sich dieser Unterschied? Die Antwort lautet: das Mangan begünstigt chemische Bindung des Kohlenstoffs, das Silicium im Gegensatz bewirkt die Abscheidung von Kohlenstoff als Graphit. Daher enthalten hochmanganhaltige Roheisensorten am meisten Kohlenstoff und diesen fast ausschließlich chemisch gebunden. Siliciumreiche Eisensorten enthalten überhaupt wenig Kohlenstoff und diesen als Graphit. Die folgende Tabelle gibt eine lehrreiche Übersicht über diese Verhältnisse.

	Ferro- mangan	Spiegel- eisen	weißes Roheisen	graues Roheisen	Ferrosilicium
Mangan . . .	40—80	5—20	0,2—3	0—1	wenig
Eisen	50—10	90—76	96—93	95—93	88 und weniger
C (chemisch gebunden)	5—7,5	ca. 5	2—4	0,5—0,7	—
C (Graphit).	—	—	—	2—4	1,2—1,7
Silicium . . .	wenig	wenig	0,3—0,9	0,5—2,8	10 und mehr
Phosphor . .	„	„	bis 3,0	bis 1,2	0,08—0,14
Schwefel . .	„	„	bis 0,15	bis 0,04	Spur

Man sieht deutlich, wie der zunehmende Siliciumgehalt durch Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit den Charakter des Roheisens verändert.

Nur das graue Roheisen wird als solches verwertet: das zur Herstellung von Eisengußwaren dienende Gießereisens ist graues Roheisen. Offenbar muß beim Umschmelzen desselben ein bestimmter Siliciumgehalt dem Eisen erhalten bleiben, und deshalb setzt man beim Umschmelzen des Gießereisens im Kupolofen erforderlichenfalls Ferrosilicium zu oder man gattiert siliciumreicheres mit siliciumärmerem Roheisen.

Die übrigen Roheisensorten dienen zur Herstellung von Schweiß- oder Flußeisen, doch spielt dabei unter Umständen auch der bisher nicht berücksichtigte Phosphorgehalt des Eisens, wie im einzelnen zu zeigen sein wird, eine große Rolle. Man bezeichnet daher geradezu phosphorreiches, für die Flußeisenfabrikation bestimmtes Roheisen als Thomaseisen.

3. Schmiedbares Eisen.

Das Roheisen, welches, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, meist an 4% Kohlenstoff enthält, ist nicht schmiedbar, d. h. es ist bei Rotglut nicht plastisch. Schmiedbar sind hingegen solche Eisenlegierungen, welche zwischen 0,04 und 1,6% Kohlenstoff enthalten. Von diesen sind einige härtbar und werden als Stahl bezeichnet (Kohlenstoffgehalt 0,04—1%); der Stahl wird gehärtet, indem man ihn, hoch erhitzt, in Wasser oder Öl schnell erkalten läßt. Doch üben andere Bestandteile des Eisens neben dem Kohlenstoff auf die Härbarkeit ebenfalls Einfluß aus.

Aus dem Gesagten ergibt sich die Notwendigkeit, dem Roheisen Kohlenstoff zu entziehen, um es in schmiedbares (bezw. walzbares) Eisen umzuwandeln. Das geschieht in allen Fällen in der Art, daß man Sauerstoff auf das geschmolzene Roheisen einwirken läßt. Dabei verbrennt der Kohlenstoff leichter als das Eisen; das letztere wird also allmählich entkohlt. Es ist nun zu berücksichtigen, daß das Eisen einen um so höheren Schmelzpunkt hat, je ärmer es an Kohlenstoff ist. Hat also der Ofen, in welchem man die Entkohlung vornimmt, eine bestimmte konstante Temperatur, so wird mit zunehmender Entkohlung das kohlenstoffarme Eisen fest werden (Entkohlung bei konstanter Temperatur). Will man dies vermeiden und auch bei beendigter Entkohlung noch flüssiges Eisen erhalten, so muß die Temperatur des Eisenbades in dem Maße erheblich gesteigert werden, wie die Entkohlung fortschreitet (Entkohlung bei steigender Temperatur). In ersterem Falle schließt das erhaltene schmiedbare Eisen Schlacke ein und muß geschweißt werden. Im Gegensatz zu diesem Schweißeisens wird das nicht schlackenhaltige, bei der Entkohlung flüssig gebliebene Eisen als Flußeisen bezeichnet.

a. Schweißisen, Puddelprozeß.

Von den Prozessen der ersten Art kann das veraltete Herdfrischen hier übergangen werden, so daß nur der Puddelprozeß zu beschreiben ist.

Der Puddelofen besteht aus einer Feuerung *a*, deren Flamme über das in dem Herd *b* befindliche Eisen hinweg in den Fuchs *c* schlägt. Bevor die Feuergase indes aus dem Fuchs in den Schornstein entweichen, geben sie in der Regel ihre Wärme noch an einen Dampfkessel ab. Der Herd hat als Grundlage eine eiserne Herdplatte, auf welche als Futter eine schwer schmelzbare eisenoxydreiche Schlacke aufgeschmolzen ist. Die Herdplatte selbst wird von Wasser durchflossen und dadurch kalt gehalten. Zudem ist dieselbe bei *d* durch feuerfestes Mauerwerk bedeckt, so daß an dieser Stelle, der sogenannten Feuerbrücke, die Flamme nur mit feuerfestem Mauerwerk in Berührung kommt. Das zu puddelnde Roheisen (200—300 kg) wird in den heißen Herd eingeführt und da-

selbst geschmolzen. Man heizt alsdann mit einer überschüssige Luft enthaltenden Flamme weiter. Der Sauerstoff der heißen Flamme wirkt oxydierend auf

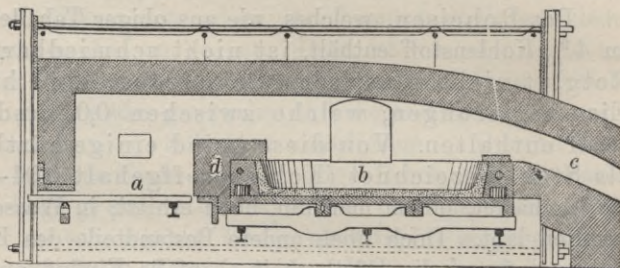


Fig. 24a. Puddelofen (Längsschnitt).

das flüssige Eisen ein. Es verbrennen dessen einzelne Bestandteile in der Reihenfolge ihrer größeren Verwandtschaft zum Sauerstoff. Das Eisen muß dabei umgerührt werden, damit immer frische Oberflächen der Einwirkung des Sauerstoffs sich darbieten. Trotzdem verbrennt der Sauerstoff nicht nur direkt Silicium, Mangan und Kohlenstoff, sondern er verbrennt auch das weniger oxydable Eisen selbst zu Eisenoxyd. Aber das leicht flüssige Eisenoxyd verbrennt dann seinerseits z. B. den Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, indem es selbst wieder zu Eisen reduziert wird. Es findet auf diese Weise eine indirekte Wirkung des Sauerstoffs statt, welche gerade für die Metallurgie des Eisens besonders charakteristisch ist. Der Puddelprozeß verläuft in drei Stadien. Zuerst verbrennt hauptsächlich Silicium zu Kieselsäure, welche mit ebenfalls verbrennendem Mangan und Eisen eine Schlacke bildet. In dem zweiten Stadium verbrennt vorwiegend der Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Es steigen in dieser Periode aus dem flüssigen Eisenbad Gasblasen (Kohlenoxyd) auf, welche an der Luft zu Kohlensäure verbrennen. Während dieser zweiten Phase ist nun die Entkohlung des Eisens

allmählich so weit fortgeschritten, daß bei der herrschenden Ofentemperatur das entkohlte Eisen sich in fester Form abzuschneiden beginnt. Denn wie oben gezeigt wurde, schmilzt kohlefreies Eisen erst bei sehr viel höherer Temperatur als Roheisen. Da diese hohe Temperatur im Puddelofen nicht herrscht, so erstarrt also das Eisen in dem Maße, als es seinen Kohlenstoffgehalt verliert. Äußerlich bemerkt man das beginnende Erstarren des Eisens an dem Auftreten halbfester, blumenkohllartiger Massen, welche der Puddler fortgesetzt umwendet. Dadurch schweißt sich an eine solche „Luppe“ immer mehr festes Eisen an, und schließlich ist das ganze Eisen in eine Anzahl Luppen umgewandelt. Diese werden glühend unter den Dampfhammer und die Walze gebracht, wobei die von dem Eisen eingeschlossene Schlacke größtenteils herausgepreßt wird. Die gewalzten „Rohschienen“ werden in „Pakete“ vereinigt, in dem Schweißofen zusammengeschweißt und nunmehr auf Stangen, Bandeisen, Bleche

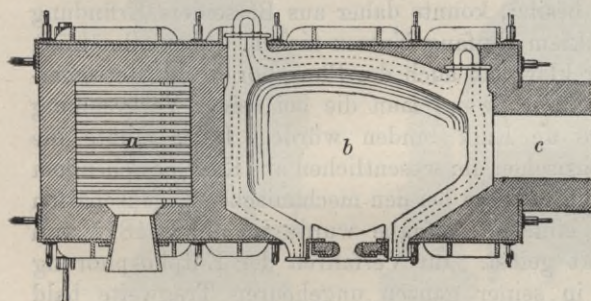


Fig. 24 b. Puddelofen (Grundriß).

oder Draht verwalzt. Obschon im Schweißofen die noch in den Rohschienen enthaltene Schlacke fast vollkommen entfernt wird, so enthält das nach dem Puddelverfahren hergestellte „Schweiß-eisen“ doch immer noch Spuren von Schlacke, die es vom

Flußeisen unterscheiden. Der Puddler hat es übrigens in der Hand, den Prozeß der Entkohlung mehr oder weniger weit zu treiben. Im letzteren Falle wird weiches, im ersteren Falle härteres Schweiß-eisen erhalten. Die hierdurch gegebene Möglichkeit, Qualitätseisen zu erzeugen, hat den Puddelprozeß noch in recht großem Umfang erhalten und wird ihn für manche Verwendungsgebiete nicht nur der Klein-eisenindustrie, sondern auch zur Herstellung des in Tiegeln auf Tiegelstahl zu verschmelzenden Eisens auch dann noch lebensfähig erhalten, wenn die fortschreitende Verbesserung der Flußeisenherstellung das Verwendungsgebiet des Schweiß-eisens noch stärker als bisher schon eingengt haben wird. Denn dem modernen Bedürfnis der billigen Massenfabrikation von schmied- bzw. walzbarem Eisen konnte der Puddelprozeß, der mit hohem Brennmaterialverbrauch und hohen Arbeitslöhnen arbeitet, nicht entsprechen. Hierzu waren vielmehr nur diejenigen Prozesse imstande, bei welchen das entkohlte Eisen flüssig gehalten werden konnte.

b. Die Konverterprozesse.

Im Jahre 1855 kam der Engländer Henry Bessemer auf die Idee, die Entkohlung des Roheisens dadurch zu beschleunigen, daß er die Luft nicht über das flüssige Roheisen hinwegleitete, sondern durch dasselbe hindurchpreßte. Nach dreijährigen, in Gemeinschaft mit dem Schweden Göranson durchgeführten Versuchen war der Erfolg erzielt, daß man in der Bessemerbirne etwa 3 t Roheisen in 20 Minuten entkohlen konnte, während ein Puddelofen das gleiche Quantum in 24 Stunden bewältigte. Indes war der Erfolg des Verfahrens doch kein vollkommener, weil dasselbe den Phosphor aus dem Roheisen zu entfernen nicht erlaubte. Aus phosphorhaltigem Roheisen konnte also zunächst brauchbares Flußeisen nicht erzeugt werden, da schon $\frac{1}{10}\%$ Phosphor das Flußeisen spröde und kaltbrüchig macht. Insbesondere Deutschland, welches phosphorarme Eisenerze nur in wenigen Bezirken in ausreichender Menge besitzt, konnte daher aus Bessemers Erfindung anfangs nur in beschränktem Umfang Nutzen ziehen. Aber allmählich wurde man sich darüber klar, daß auch der Phosphor in der Bessemerbirne entfernt werden könne, wenn man die bei seiner Verbrennung gebildete Phosphorsäure an Kalk binden würde. Dazu mußte die ganze Birne mit einem basischen, im wesentlichen aus Kalk bestehendem Futter ausgekleidet werden. Diese bei den mechanischen Eigenschaften des Kalkes nicht ganz einfache Aufgabe wurde im Jahre 1878 von Thomas und Gilchrist gelöst. Ihr Verfahren der Entphosphorung wurde in Deutschland in seiner ganzen ungeheuren Tragweite bald erkannt, und man sagt nicht zu wenig, wenn man den Aufschwung der deutschen Eisenindustrie in den letzten 25 Jahren in erster Linie der zielbewußten Energie zuschreibt, mit welcher die Entphosphorung praktisch durchgeführt wurde. Waren früher die phosphorhaltigen Minette Luxemburgs und andere phosphorhaltige Erze nicht zu verwerten, so hat sich in wenigen Jahren der frühere Mangel zu einem erheblichen Vorteil für Deutschland umgestaltet. Der basische Thomas-Gilchrist-Prozeß wird in ganz analoger Weise wie der ursprüngliche saure Bessemerprozeß ausgeführt. Da der letztere speziell in Deutschland nur vereinzelt noch betrieben wird, so genügt es, an dieser Stelle das basische Verfahren zu besprechen.

Die Bessemerbirne besteht aus einem um eine horizontale Achse drehbaren birnenförmigen Gefäß, dessen eiserne Wände bei dem basischen Verfahren mit einem aus gebranntem Dolomit (magnesiahaltigem Kalkstein) hergestellten feuerfesten Futter versehen sind. Man mengt den gebrannten Dolomit mit Teer an und stampft mit dieser Masse die einzelnen Teile der Birne aus. Der Boden der Birne enthält zahlreiche Kanäle, durch welche die Gebläse Luft in die Birne bezw. das in derselben befindliche flüssige Eisen hereinpressen.

In die Birne wird flüssiges Roheisen und zwar das neben etwas Silicium 1,5 bis 2,5 % Mangan, 3—4 % Kohlenstoff und 1,7—2,5 % Phosphor enthaltende sogenannte Thomaseisen eingefüllt. Früher wurde das Roheisen in Kupolöfen, die oberhalb der Birnen aufgestellt waren, verschmolzen. In modernen Anlagen wird dagegen das Eisen flüssig aus dem Hochofen in die Birne gebracht, so daß Schienen, Träger u. dergl. fertig gewalzt werden, ohne daß eine Spur Brennmaterial zum Erhitzen des Eisens nach dem Abstich aus dem Hochofen verwandt werden müßte. Doch wird das Eisen nicht direkt aus dem Hochofen in die Birne befördert. Vielmehr ist der sog. Mischer zwischen beide geschaltet, ein wannenartiges Gefäß, welches einen großen Vorrat flüssigen Eisens aufnimmt. Der Mischer gleicht die kleinen Schwankungen in der Zusammensetzung des Roheisens aus,

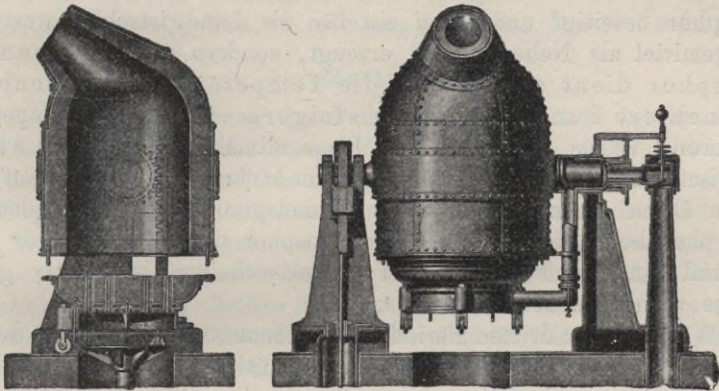


Fig. 25. Bessemerbirne.

in ihm findet aber außerdem ein wichtiger chemischer Vorgang statt, indem der Schwefel bei dem ruhigen Stehen dieser flüssigen Eisenmasse in Form von Schwefelmangan an die Oberfläche steigt. Aus dem Mischer wird nach Bedarf die für eine Birne nötige Beschickung abgossen und in die geneigte Birne befördert, in welche man außerdem Kalkstein gegeben hat. In die danach aufgerichtete Birne wird nunmehr Luft eingeblasen. Die Luft verbrennt

in der ersten Periode das Silicium zu Kieselsäure, Mangan zu Manganoxydul, welche sich mit dem Kalk zu einer Schlacke verbinden.

In der zweiten Periode verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Es findet also ein Aufwallen des Eisens und schließlich die Bildung einer gewaltigen aus der Mündung der Birne heraustretenden braunrot gefärbten Flamme statt. Diese Flammenfärbung rührt von den Dämpfen metallischen Mangans her, welche bei der hohen Temperatur sich bilden. Das Eisenbad wäre inzwischen

längst erstarrt, wenn nicht die lebhaftere Verbrennung eine Temperaturzunahme des Eisens bewirkt hätte und außerdem der hohe Phosphorgehalt das Eisen flüssig halten würde.

In der dritten Periode verbrennt nunmehr der Phosphor zu Phosphorsäure, welche sich mit überschüssigem Kalk zu basischem Calciumphosphat $P_2O_5Ca_4$ verbindet. Da dieser phosphorsaure Kalk die Thomasschlacke in gemahlenem Zustand zu einem wertvollen Düngemittel macht, so verfährt man vielfach so, daß man vor Beginn der dritten Periode die anfangs entstandene phosphorfreie Schlacke abgießt. Man erhält auf diese Weise in der dritten Periode eine phosphorreichere Schlacke, als wenn man die Schlacke der ersten und dritten Periode sich mischen läßt.

Die Verbrennung des Phosphors in der dritten Periode hat nun aber nicht nur deshalb so große Bedeutung, weil sie den schädlichen Phosphor beseitigt und dabei ein für die Landwirtschaft wertvolles Düngemittel als Nebenprodukt erzeugt, sondern der verbrennende Phosphor dient auch dazu, die Temperatur des Eisenbades um mehrere hundert Grad zu steigern. Ohne diese Temperatursteigerung würde der Inhalt der Birne allmählich erstarren, wie das Roheisen im Puddelofen fest wird; denn mehrfach wurde betont, daß reines Eisen einen viel höheren Schmelzpunkt hat als kohlenstoff- oder phosphorhaltiges Eisen. Der Phosphor dient demnach als Heizmaterial und muß deshalb im Thomasroheisen in relativ großer Menge vorhanden sein.¹⁾

Während der dritten Periode nimmt man von Zeit zu Zeit Schöpfproben, an deren Bruch der erfahrene Hüttenmann feststellen kann, ob das Blasen noch fortzusetzen oder ob aller Phosphor entfernt ist. Im letzteren Fall wird die Schlacke abgegossen und zum Zweck der Desoxydation und Rückkohlung ein Zuschlag an Spiegeleisen (Stahleisen, ein weißes Roheisen mit 6 und mehr Prozent Mangan und hohem Kohlenstoffgehalt) oder Ferromangan in die Birne gegeben. Das in der letzteren enthaltene Eisen hat nämlich nach dem Blasen etwas Sauerstoff in Form von Eisenoxydul gelöst und enthält gar keinen Kohlenstoff mehr. Durch das Mangan wird das Eisenoxydul reduziert, während der in dem Spiegeleisen bzw. dem Ferromangan enthaltene Kohlenstoff in dem Eisen neben wenig überschüssigem Mangan verbleibt. Um diese Zusätze gleichmäßig zu verteilen, wird noch einige Sekunden Luft durch das Eisen geblasen und alsdann das fertige Flußeisen in eiserne Kokillen gegossen. Die erhaltenen

1) Diese Tatsachen haben die Entstehung einer gewaltigen Eisenindustrie auf den luxemburg-lothringischen phosphorhaltigen Minettelagern ermöglicht und machen die Kanalisation der Mosel behufs billiger Beförderung der Minette an den Niederrhein zu einer wirtschaftlichen Notwendigkeit. Ohne Phosphor kann der Thomasprozeß nicht durchgeführt werden

Blöcke läßt man in Gruben aus feuerfestem Sand langsam so weit erkalten, als zum Walzen nötig ist und walzt dann daraus Schienen, Träger u. dergl. ohne daß ein weiteres Glühen erforderlich wäre.

Das Rückkohlen erfolgt neuerdings auch durch Kokspulver u. dergl. Je mehr Kohlenstoff man hierbei oder in Form von Spiegeleisen bezw. Ferromangan einführt, um so härter wird das Fabrikat.

Die Umwandlung von Roheisen in Flußeisen erfolgt in der Birne in weniger als einer halben Stunde; das Thomas-Gilchristverfahren hat daher für die Massenfabrikation von Schienen und Trägern große Vorzüge. Aber es liegt auf der Hand, daß eine absolute Gleichförmigkeit der Fabrikate bei einem so schnell verlaufenden Prozeß nicht zu erreichen sein wird. Eine Charge wird immer etwas härter sein wie eine zweite. Es war also wünschenswert ein Verfahren zu haben, welches auch große Mengen Flußeisen aber in weniger kurzer Zeit und daher in gleichmäßiger Qualität zu erzeugen gestattet. Dieses Verfahren ist

c. der Martinprozeß.

Bei der Besprechung des Puddelprozesses wurde bereits der indirekten Entkohlung des Eisens durch Einwirkung von Eisenoxydul auf den Kohlenstoff gedacht. Man kann daher Roheisen entkohlen, wenn man es mit Eisenerzen zusammenschmilzt. Andererseits kann man Stahl auch erzeugen, wenn man Roheisen bei hinreichend hoher Temperatur mit kohlenstoffarmen Schmiedeeisen mischt. Auf einer Kombination dieser beiden Grundsätze beruht der Martinprozeß in seiner modernen Gestalt. Es handelte sich für die Erfinder des Verfahrens, die auf dem französischen Hüttenwerk Sireuil tätigen Gebrüder Martin darum, Flammöfen auf die zum Schmelzen von Flußeisen nötigen hohen Temperaturen zu erhitzen und das gelang erst nach Erfindung der Regenerativgasfeuerung durch Friedrich und William Siemens. Der Martinofen ist also ein mit Siemensscher Gasfeuerung versehener Flammofen. Seine Heizung erfolgt mit Generatorgas, dessen Gewinnung unten beschrieben ist; in dem Kapitel „industrielle Feuerungsanlagen“ findet sich auch eine Beschreibung des Ofengangs. Der eigentliche Flammofen, welcher meist 10—30 Tonnen Eisen faßt und in welchem das flüssige Eisen von der Flamme beseigt wird, ist mit Magnesia ausgefüttert, einem hoch feuerfesten und basischen Material; die letztere Eigenschaft ist erforderlich, weil auch im Martinofen eine Entphosphorung des Eisens erfolgt. In den Martinofen setzt man zunächst Roheisen und mit diesem Flußeisenabfälle (Schienen und Trägerabschnitte aus dem Thomasbetrieb, Alteisen jeglicher Art) ein. Ist dieser Einsatz geschmolzen, so werden weitere Eisenabfälle nachgesetzt, bis der Ofen voll ist. Durch Zusatz von Eisenerzen wird dann die Entkohlung und bei Anwesenheit der erforderlichen Menge Kalk auch die Entphosphorung durchgeführt. Diese Prozesse verlaufen langsamer als

in der Birne, so daß man Zeit hat Proben zu nehmen und genau den Punkt zu erkennen, wo die Entphosphorung fertig ist. Nunmehr kann man mit erheblich größerer Sicherheit als bei dem Thomasverfahren die Menge Spiegeleisen bemessen, welche zur Desoxydation nötig ist. Man vermeidet so die Einführung unnötig großer Mengen von Kohlenstoff und Mangan und erzeugt somit im Martinofen speziell das weiche sehr dehbare Flußeisen, welches im Brücken- und Schiffbau Verwendung findet und auch durch gute Schweißbarkeit sich auszeichnet. Der Umstand, daß man den Martinofen vollkommen beherrscht, macht ihn auch besonders brauchbar zur Herstellung derjenigen Flußeisenlegierungen, welche wie der Chromstahl und der Nickelstahl in größeren Quantitäten fabriziert werden. Nach erfolgtem Zusatz des Spiegeleisens (bezw. Nickels oder Ferrochroms) wird das Flußeisen aus dem Herd in eiserne Formen abgestochen; die erhaltenen Blöcke werden gewalzt oder geschmiedet beziehungsweise hydraulisch gepreßt.

d. Tiegelflußeisen.

Als letztes Verfahren der Flußeisenherstellung ist die Erzeugung desselben in Graphittiegeln zu erwähnen. Das Verfahren dient zur Herstellung des sog. Stahlformgusses, sowie insbesondere zu derjenigen von Werkzeugstahl. Man schmilzt in der Regel Schweißisen, welches mit entsprechend hohem Kohlenstoffgehalt im Puddelofen hergestellt, gewalzt und nach dem Abschrecken in Wasser in tiegelrechte Stücke zerschlagen wurde, in Tiegeln ein, welche etwa 50 kg fassen; die Tiegelöfen werden bei größeren Betrieben mit Gasfeuerung betrieben. Dabei verändert sich die Zusammensetzung des Eisens, indem z. B. Kohlenstoff aus der Tiegelwand aufgenommen wird. Auch Ferromangan, Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferromolybdän und andere Zusätze werden mit dem Eisen im Tiegel legiert, wenn harter Werkzeugstahl hergestellt werden soll. Der Werkzeugstahl wird durch Walzen und Schmieden in die gewünschte Form gebracht. Seine Härte erhält er meist erst durch das sogenannte Anlassen; ausgeglühter Stahl ist nämlich weich; wird aber der Stahl auf eine bestimmte, von seiner chemischen Zusammensetzung abhängige Temperatur (meist Dunkel bis Hellrotglut) erhitzt und dann in Wasser oder Öl abgeschreckt, so erhält er die gewünschte Härte, indem gewisse beim langsamen Erkalten des Stahls erfolgende Umbildungen der Stahlkomponenten bei dem schnellen Abkühlen sich nicht vollziehen können. Die Härte des Stahls wird erhöht durch höheren Kohlenstoffgehalt, daneben durch die oben genannten Metalle. Man kann nun den Kohlenstoffgehalt des schmiedbaren Eisens auch auf andere Weise erhöhen, nämlich durch das

e. Cementieren,

welches darauf beruht, daß kohlenstoffarmes Schmiedeeisen in Berührung mit Holzkohlenpulver auf etwa 1000° erhitzt, Kohlenstoff

aufnimmt also in Stahl umgewandelt wird. Die so erhaltenen Produkte sind allerdings ungleichmäßig. Um gleichmäßig harten Stahl daraus zu erzeugen, schweißt man die cementierten Stücke in Paketen zusammen oder man schmilzt im Tiegel um. Umgekehrt erlaubt das

f. Tempern

die Umwandlung von dünnen Gußeisengegenständen in schmiebares Eisen. Zu dem Zweck werden Werkzeuge, Schloßteile, Türbeschläge und ähnliche kleine Gußstücke in Roteisensteinpulver verpackt und damit auf Rotglut erhitzt. Der Entkohlungsvorgang, welcher beim Puddel- und Martinprozeß bei einer höheren den Schmelzpunkt des Gußeisens übersteigenden Temperatur erfolgt, geht in diesem Fall schon im festen Aggregatzustand bei mäßiger Temperatur wenn auch langsamer vor sich und es ist natürlich billiger die erwähnten Gegenstände zu gießen und ihnen dann durch Tempern die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens zu geben, als dieselben durch Schmieden aus Schweiß-eisen herzustellen. Es ist aber zu betonen, daß nur dünnwandige Stücke getempert werden können.

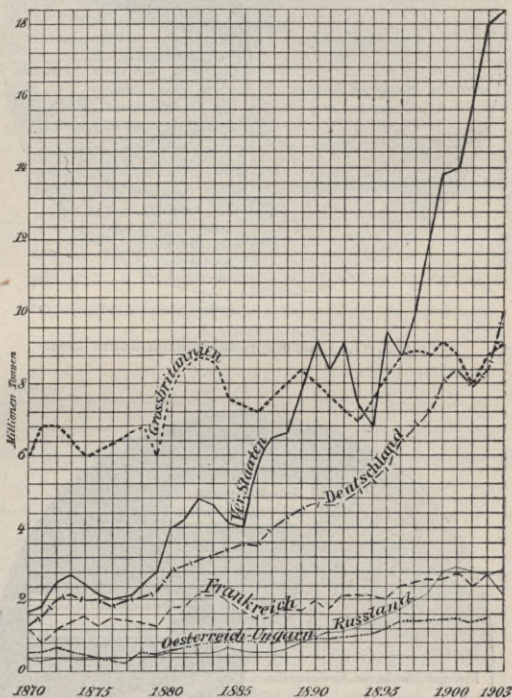


Fig. 26. Roheisenproduktion in Millionen Tonnen.

Überblickt man rückschauend die Entwicklung der chemischen Metallurgie des Eisens, so erkennt man, daß dieselbe ebenso sehr durch die mehr und mehr notwendig gewordene Massenfabrikation, wie durch die fundamentalen Fortschritte der Chemie des Eisens beeinflußt wurde. Die letztere hat nicht nur die Entphosphorung ermöglicht, sondern auch die Legierungen des Eisens besser kennen gelehrt. Die fortschreitende wissenschaftliche Erkenntnis der einzelnen Gefügeteile der verschiedenen Eisensorten, wie sie durch die moderne Metallographie ange-

bahnt ist, wird die Entwicklung des Eisenhüttenwesens im 20. Jahrhundert beeinflussen. Es ist deshalb zu begrüßen, daß

das Königliche Materialprüfungsamt in Großlichterfelde-West eine besondere metallographische Abteilung errichtet hat.

Übrigens ist darauf aufmerksam zu machen, daß die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens, sofern dieselbe in Gebirgsgegenden sehr billig ist, zur Durchführung metallurgischer Prozesse vorteilhaft benutzt werden kann. Der Kokshochofen wird durch solche elektrothermische Verfahren nicht verdrängt werden können, aber Prozesse wie die Herstellung von Flußeisen und insbesondere von Eisenlegierungen können auf diesem Wege vielleicht mit Vorteil betrieben werden und es ist wahrscheinlich, daß eine Anzahl von

Versuchsbetrieben, welche in der angedeuteten Richtung tätig sind, sich als lebensfähig erweisen werden.

4. Statistisches.

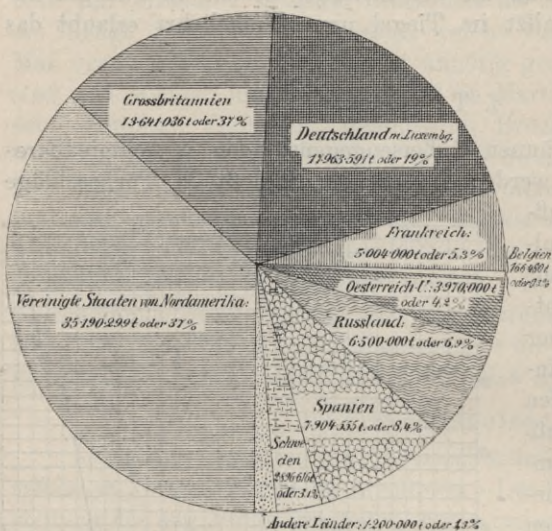


Fig. 27. Eisenerzproduktion im Jahre 1902.

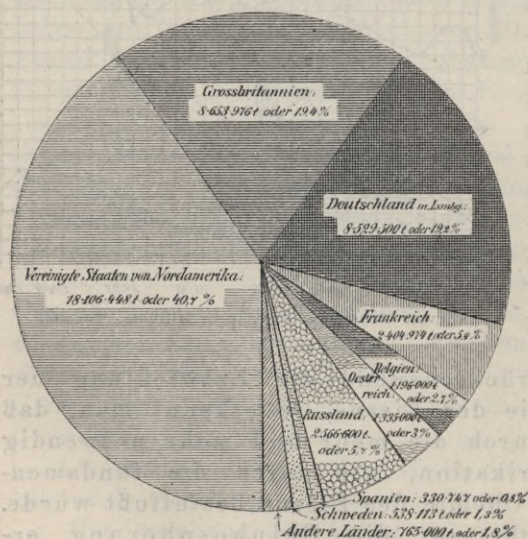


Fig. 28. Roheisenproduktion im Jahre 1902.

Die Entwicklung der Eisenindustrie zur Massenfabrikation wird am besten durch die folgenden Kurven illustriert, welche die Roheisenproduktion der wichtigsten Länder in

den letzten Jahrzehnten darstellen.¹⁾

Man ersieht hieraus, daß Englands Produktion von derjenigen Deutschlands und der Vereinigten Staaten überflügelt wurde und daß die deutsche Produktion von geringen Rückschlägen in den Zeiten industrieller Krisen abgesehen stetig gestiegen ist und sich von der ungesunden sprungweisen Entwicklung der amerikanischen Eisenindustrie vorteilhaft unterscheidet.

Die Verteilung der Produktion an Eisenerz und Roheisen für das Jahr 1902 geht aus den Tafeln 27 und 28 hervor.

Auf den Kopf der Bevölkerung erzeugten Roheisen

	1888	1901 ²⁾
	kg	kg
England	211	193
Ver. Staaten	110	211
Deutschland	90	140
Frankreich	44	62
Belgien	138	112
Öster.-Ung.	18	34
ganze Erde	16	—

Die Verteilung der

1) Die Roheisenproduktion der ganzen Erde betrug

1800 etwa	825 000 t
1870 „	12 146 000 t
1890 „	27 627 000 t
1902 „	44 427 000 t

2) Zur Zeit eines starken industriellen Rückschlags in Europa.

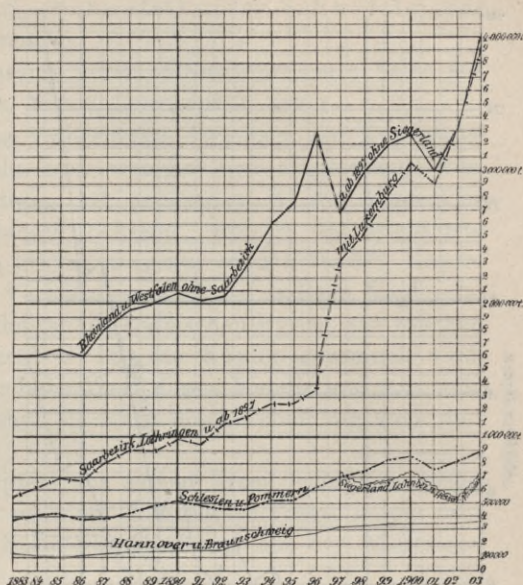


Fig. 29. Geographische Verteilung der deutschen Roheisenproduktion.

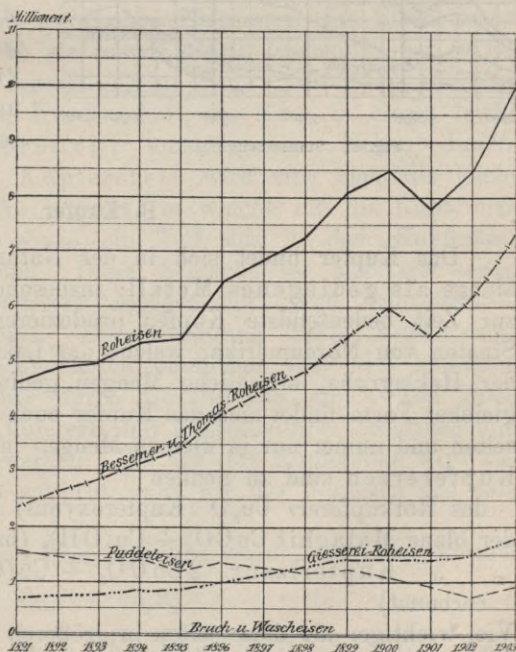


Fig. 30. Deutsche Roheisenerzeugung nach Eisensorten.

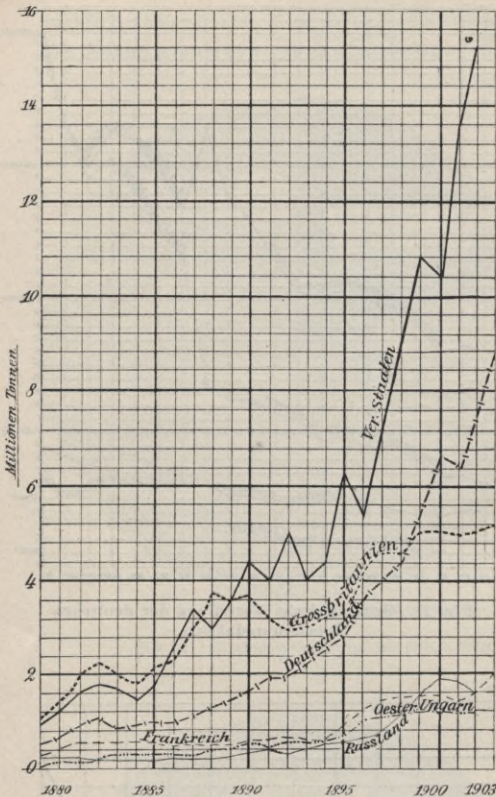


Fig. 31. Stahlerzeugung.

deutschen Roheisenproduktion auf die wichtigeren Hochofenindustrieregionen sowie auf die einzelnen Roh-eisensorten geht aus den Tafeln 29 und 30 in lehrreicher Weise hervor. Von Interesse ist es ferner noch die Entwicklung der Produktion an Thomas-Fluß-eisen zu verfolgen. Die Produktion der ganzen Erde betrug in runden Zahlen

1880	50 000 t
1885	860 000 t
1893	3 697 000 t
1899	9 417 000 t

von dem letzteren Quantum werden 5 700 000 t d. h. etwa 60 % in Deutschland und Luxemburg, etwa 2 000 000 t in Nordamerika und 825 000 t in England erzeugt (vergl. auch Tafel 31).

B. Kupfer.

Das Kupfer findet sich in der Natur in nicht unbeträchtlicher Menge als gediegenes Metall; insbesondere gilt dies auch für das zur Zeit bedeutendste Kupfer produzierende Land, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche am Lake superior, insbesondere in der Heklagrube, erhebliche Mengen gediegenes Kupfer fördern. In gleicher Form findet sich das Kupfer auch in Chile und Südaustralien, selten und immer nur in kleinen Mengen in Europa. An oxydischen Kupfererzen sind zu nennen

das Rotkupfererz Cu_2O (Kupferoxydul)
 der blaue Malachit $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ (basisches Kupfercarbonat)
 „ „ Kupferlasur $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ (basisches Kupfercarbonat)

Viel wichtiger als diese selten in größeren Quantitäten vorkommenden Erze sind die geschwefelten Kupfererze, aus denen weitaus das meiste Kupfer gewonnen wird; als solche sind zu nennen

der Kupferkies $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ (Schwefelkupfer-Schwefeleisen)
 „ Kupferglanz Cu_2S (Kupfersulfür)
 die Fahlerze, d. h. sulfoarsensaure bzw. sulfoantimonsaure Salze der
 Metalle Kupfer, Eisen, Zink, Silber, Quecksilber usw.)

Die Erze, insbesondere das verbreitetste derselben, der Kupferkies kommen teils derb, teils mehr oder weniger fein eingesprengt vor. Zu den Vorkommen der letzteren Art gehören z. B. die Kupferkies führenden Mansfelder bituminösen Schiefer, welche das wichtigste deutsche Kupfererzvorkommen bilden, aber nur etwa 2 bis 3% Kupfer enthalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Kupfererzvorkommen; beispielsweise enthalten die spanischen Pyrite, aus welchen nach erfolgter Abröstung (vergl. S. 13) das Kupfer gewonnen wird, im Mittel nur 3% Kupfer. Der hohe Wert dieses Metalls und rationelle Gewinnungsmethoden ermöglichen trotzdem die Abscheidung auch derartig kleiner Gehalte.

Die Abscheidung des Kupfers aus seinen Erzen erfolgt entweder auf dem sog. trockenen Wege oder auf dem nassen Wege, indem man das Kupfer in wasserlösliche Salze überführt und aus der wässrigen Lösung das Metall abscheidet.

I. Der trockene Weg der Kupfergewinnung.

Während man aus den oxydischen Eisenerzen das Eisen direkt als Metall, wenn auch nicht als reines Metall abscheidet, ist es bei der Kupfergewinnung auf feuerflüssigem Wege notwendig, zunächst den vielfach sehr geringen Kupfergehalt der Erze in einem leicht schmelzbaren Zwischenprodukt anzureichern. Neben diesem Zwischenprodukt dem sog. Kupferstein wird eine ebenfalls leicht flüssige kupferfreie Schlacke erzeugt, in welche die die Kupfererze begleitenden Gangmassen, sowie ein Teil des in dem Kupferkies enthaltenen Eisens, eintreten. Diese Schlacke ist also ein eisenhaltiges Silikat; der Kupferstein dagegen ein durch Schwefeleisen verunreinigtes Schwefelkupfer. Die Erzeugung dieses Kupfersteins erfolgt in einem dem Eisenhochofen ähnlichen aber viel kleineren Hochofen, indem die vorher durch Rösten von einem Teil ihres Schwefelgehalts befreiten Kupfererze mit kupferhaltigen Schlacken und Koks heruntergeschmolzen werden. Der schwere Kupferstein wird aus dem Ofen durch Abstecken entfernt, ganz wie das Roheisen aus dem Eisenhochofen.

Der Kupferkies ist, wie oben erwähnt wurde, nach der Formel



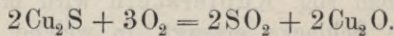
zusammengesetzt. Indem man ihn zum Teil abröstet, verbindet sich beim Verschmelzen im Hochofen der noch vor

handene Schwefel in erster Linie mit dem Kupfer und in zweiter mit Eisen. Der überschüssige Teil des Eisens verbindet sich mit Kieselsäure und vorhandener Tonerde, Kalk usw. zu einer Schlacke. Das Resultat dieser ersten Schmelzung ist also

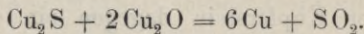
1. die Abscheidung des ganzen Kupfers von der Gangmasse
2. die Entfernung eines Teils des im Kupferkies vorhandenen Eisens.

Um den Rest des Eisens von dem Kupfer zu trennen, kann man verschiedene Wege benutzen, von denen hier nur derjenige besprochen werden soll, welcher als der einfachste beziehungsweise rationellste zurzeit übliche bezeichnet werden darf.

Dieses von Manhès eingeführte Verfahren bedient sich zur Verarbeitung des Kupfersteins einer kleinen Bessemerbirne, deren Konstruktion dem veränderten Zweck angepaßt ist. Man füllt die Birne mit flüssigem Kupferstein und bläst Luft ein. Der Schwefel des Kupfersteins verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid SO_2 , das Eisen zu Eisenoxydul, welches sich mit zugesetzter Kieselsäure zu einer Schlacke verbindet. Schließlich, wenn alles Schwefeleisen verbrannt ist, wird das Schwefelkupfer zum Teil zu Kupferoxydul oxydiert:



Das letztere aber bildet mit Schwefelkupfer metallisches Kupfer und Schwefligsäureanhydrid:



Bei Beendigung des Blasens findet sich also in der Birne eine eisen- und schwachkupferhaltige Schlacke, welche, um Kupferverluste zu vermeiden, im Kupferstein-Hochofen zugesetzt wird, und ein durch Schwefelkupfer verunreinigtes Rohkupfer, welches der Hüttenmann als Schwarzkupfer bezeichnet.

Außer Schwefel enthält das Schwarzkupfer aber stets noch andere Verunreinigungen, wie Eisen, Nickel, Zink, Blei, Arsen und Antimon. Die Entfernung dieser Verunreinigungen erfolgt durch den sog. Raffinationsprozeß. Der Kupfer-Raffinierofen ist ein Flammofen, dessen Konstruktion an den Puddelofen erinnert. Der wesentlichste Unterschied gegenüber dem Puddelofen besteht darin, daß über das auf dem Herd dieses Raffinierofens eingeschmolzene Schwarzkupfer nicht

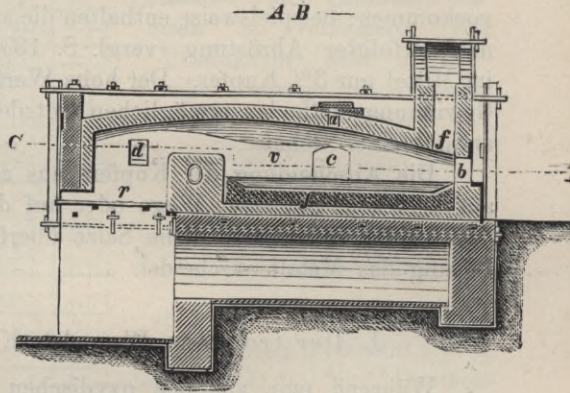


Fig. 32 a. Kupfer-Raffinierofen.

nur die auf dem Rost *r* erzeugte Flamme, sondern außerdem noch die durch die zwei Öffnungen *e* eingeführte Gebläseluft geleitet wird. Bei der hohen Temperatur werden die genannten Verunreinigungen teils verdampft, teils oxydiert. Die gebildeten Oxyde von Eisen (und Nickel) bilden mit zugeschlagener Kieselsäure eine schwach kupferhaltige Schlacke, während Schwefel zu schwefliger Säure, Arsen zu flüchtiger arseniger Säure, verbrannt wird. Nach Entfernung dieser Verunreinigungen nimmt das Kupfer Sauerstoff in Form von Kupferoxydul auf; dieses zersetzt noch vorhandenes Schwefelkupfer, wie schon erwähnt, unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas und da

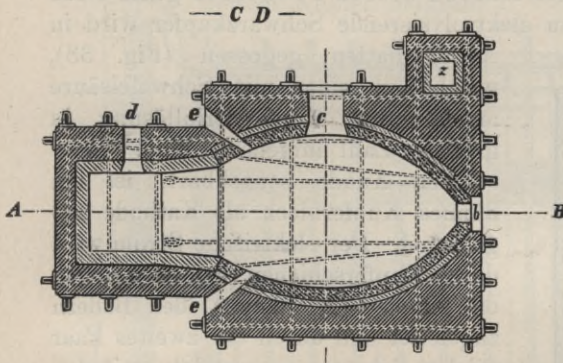


Fig. 32 b. Kupfer-Raffinierofen.

dieses Gas zum Teil von dem Kupfer aufgelöst wird, so sind Proben, welche in diesem Stadium aus dem

Kupferbad entnommen werden, schwammig, indem das gelöste Schwefeldioxyd beim Erstarren sich ausscheidet und Blasen bildet. Da auch das überschüssige Kupferoxydul die Eigenschaften des Kupfers verschlechtert, so muß man dasselbe zu

metallischem Kupfer reduzieren und zugleich das Schwefeldioxyd aus dem flüssigen Kupfer entfernen. Beides geschieht durch das sog. Polen, indem eine Stange frischen Holzes eingeführt wird. Die daraus entwickelten Gase verdrängen das Schwefeldioxyd; die beendigte Reduktion des Kupferoxyduls wird an dem Gefüge und der Bruchfarbe von Schöpfproben erkannt, worauf das Kupfer mit Löffeln ausgeschöpft und in Formen gegossen wird.

Bei einigermaßen reinen Kupfererzen ist das Raffinadkupfer sehr rein. Aber leider sind solche Erze selten; und wenn auch die häufigsten Verunreinigungen, das Arsen und Antimon, beim Raffinieren größtenteils entfernt werden, so ist es doch fast unmöglich, sie ganz zu entfernen, weil die Oxydationsprodukte nämlich arsensaures Kupferoxyd und antimonsaures Antimonoxyd bzw. Kupferoxyd in dem Kupfer gelöst bleiben, ja unter Umständen sogar beim Polen wieder zu Arsen- bzw. Antimonkupfer reduziert werden. Kupfer, welches die genannten Salze enthält, kann noch gut walzbar sein, wogegen ein Kupfer, welches Arsen und Antimon selbst in relativ sehr kleinen Mengen als Metalle enthält, nicht mehr walzbar ist. Daher der sehr verschiedene Handelswert der verschiedenen Handelsmarken von raffiniertem Kupfer.

Unter diesen Umständen war die Auffindung der elektrolytischen Reinigung des Kupfers von großer Bedeutung, da auf diesem Wege, auch aus dem unreinsten Schwarzkupfer, chemisch reines Elektrolytkupfer gewonnen werden kann. Wenn aber dieses Verfahren in ungewöhnlich kurzer Zeit Aufnahme gefunden hat, so ist das außerdem noch dem Umstand zuzuschreiben, daß das Schwarzkupfer kleinere oder größere Mengen Silber und Gold zu enthalten pflegt, welche die Qualität des Kupferraffinads zwar nicht schädlich beeinflussen, aber bei der Elektrolyse als Nebenprodukt gewonnen werden und die Kosten dieses Prozesses ganz oder teilweise decken. Das zu elektrolysierende Schwarzkupfer wird in

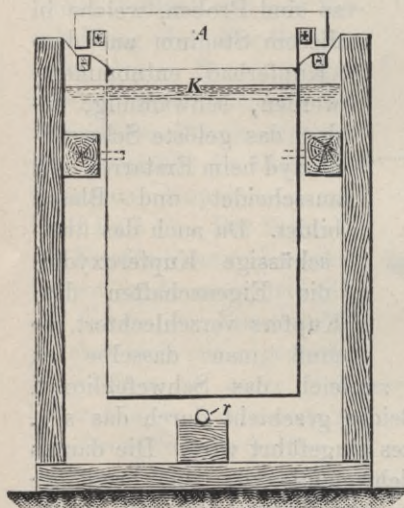


Fig. 33. Anodenplatte.

Anodenplatten gegossen (Fig. 33), welche in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung in größerer Zahl aufgehängt sind. Jeder solchen Anode benachbart, ist ein dünnes Kupferblech als Kathode angeordnet. Der elektrische Strom wird durch Kupferschienen (+), an welchen die Anoden (A) hängen, den Bädern zugeleitet und durch ein zweites Paar solcher Schienen (-), welche mit den Kathoden (K) in leitender Verbindung stehen, abgeleitet. Unter diesen Umständen wird das Kupfer der Anodenplatten allmählich aufgelöst, um sich in kristallinischem Zustand auf dem Kathodenblech niederzuschlagen. Dabei wird die Anode allmählich zerfressen; das in ihr ent-

haltene Edelmetall (goldhaltiges Silber) fällt als Schlamm zu Boden; die zahlreichen sonstigen Verunreinigungen lösen sich entweder in der Schwefelsäure des Elektrolyten auf oder bilden wie z. B. das Blei mit derselben einen Niederschlag, der dem genannten Schlamm sich beimengt. Die Kupfervitriollösung wird also mehr und mehr verunreinigt und muß daher von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Um ferner ihre Zusammensetzung in den unteren und oberen Teilen der Bäder ganz gleichmäßig zu erhalten, muß die Lösung in Bewegung gehalten werden. Man erreicht dies in einfacher Weise dadurch, daß man die zahlreichen Bäder, welche zu einem System vereinigt sind, in verschiedener Höhenlage aufstellt. Die Lauge wird dann durch Heber (r) aus dem obersten in das nächstfolgende Bad abgehebert und schließlich aus dem untersten Bad in das oberste

zurückgepumpt. Andere Werke bewirken durch Einblasen von Luft eine Bewegung der Lauge. Bei richtiger Regulierung des Prozesses gelingt es auf diese Weise, auch aus sehr unreinen Anodenplatten, in einer Operation chemisch reines Elektrolytkupfer herzustellen. Sobald die Kathoden eine entsprechende Dicke erreicht haben, werden dieselben aus den Bädern herausgehoben und mit Wasser bis zur völligen Entfernung der Badflüssigkeit gewaschen.

Das Elektrolytkupfer leitet den elektrischen Strom besser als das meist nicht ganz reine Raffinadkupfer. Daher werden beispielsweise Telephondrähte fast ausschließlich aus diesem Kupfer hergestellt.

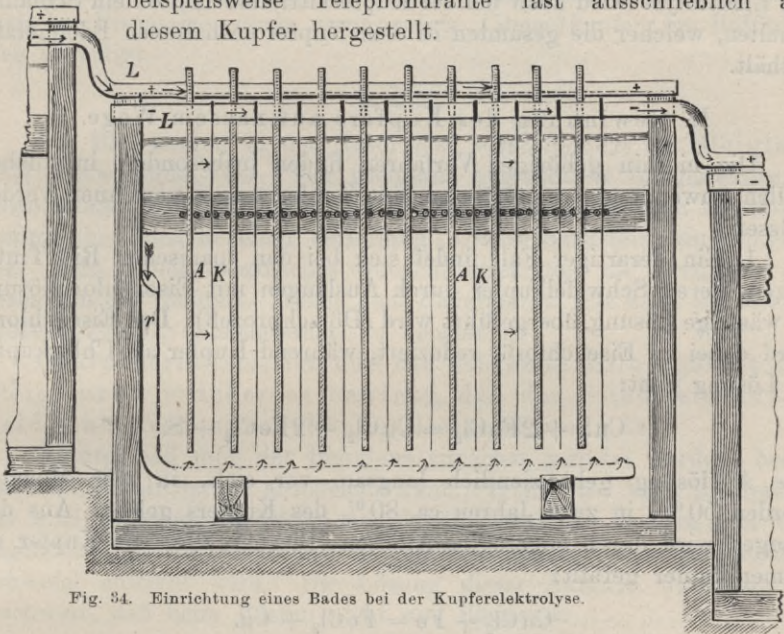
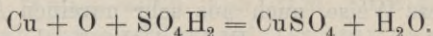


Fig. 34. Einrichtung eines Bades bei der Kupferelektrolyse.

Es sei darauf hingewiesen, daß auf elektrochemischem Wege auch Kupferröhren sowie profilierte Leisten u. dergl. nach dem Elmoreverfahren hergestellt werden, wobei das herzustellende Rohr als Kathode dient und das sich niederschlagende Kupfer durch eine kleine Walze, die sich in dem Elmorebad bewegt, gewissermaßen glatt gebügelt wird.

Im Anschluß an die elektrolytische Reinigung des Kupfers ist noch die Fabrikation des Kupfervitriols $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ zu besprechen. Hierzu werden in der Regel auch besonders unreine Rohkupfersorten benutzt, welche man feuerflüssig in kaltes Wasser gießt. Die so erhaltenen Kupfergranalien werden mit verdünnter Schwefelsäure digeriert. Da reine Schwefelsäure Kupfer kaum angreift, so verwendet man mit Vorliebe rohe, also noch Stickoxyde enthaltende, Kammersäure; auch ist Vorkehrung getroffen, daß die mit Schwefelsäure durchtränkten

Kupferstückchen mit der Luft in Berührung kommen. Unter diesen Umständen erfolgt die Auflösung des Kupfers:

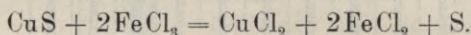


Die Kupfervitriollösung wird eingedampft und in mit Bleiblech ausgekleideten Kästen der Kristallisation überlassen. Infolge der ausgedehnten Verwendung des Kupfervitriols im Weinbau (eine mit Kalkmilch versetzte Kupfervitriollösung dient zum Bespritzen der Reben) hat diese Fabrikation großen Umfang angenommen. Ähnlich wie bei der Elektrolyse wird auch bei der Kupfervitriolfabrikation ein Schlamm erhalten, welcher die gesamten in dem Kupfer enthaltenen Edelmetalle enthält.

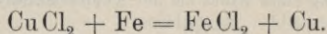
II. Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege.

Die hierhin gehörigen Verfahren finden insbesondere in solchen Fällen Anwendung, wo relativ geringe Kupfermengen gewonnen werden müssen.

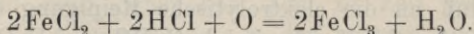
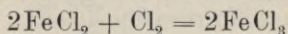
1. Ein derartiger Fall findet sich bei den spanischen Rio Tinto-Erzen, deren Schwefelkupfer durch Auslaugen mit Eisenchloridlösung in wässrige Lösung übergeführt wird (Dötschprozeß). Das Eisenchlorid wird dabei zu Eisenchlorür reduziert, während Kupfer als Chlorkupfer in Lösung geht:



Die Auflösung geht ziemlich langsam vor sich, in vier Monaten werden 50 %, in zwei Jahren ca. 80 % des Kupfers gelöst. Aus den Laugen wird durch zugefügtes Alteisen (Blechabfälle) das Kupfer als Cementkupfer gefällt:



Um die nunmehr nur noch Eisenchlorür enthaltende Lösung wieder verwerten zu können, leitet man Chlor ein oder setzt Salzsäure zu, wobei in letzterem Falle unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft Eisenchlorid zurückgebildet wird:



Die Laugen machen also einen Kreisprozeß durch.

2. Anders gestaltet sich die Extraktion des Kupfers aus den vielfach vorkommenden kupferkieshaltigen Pyriten. Wie oben (Seite 13) erwähnt wurde, werden in Deutschland, England und Frankreich besonders derartige Pyrite spanischen Ursprungs in großem Umfange zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Die dort abgerösteten Pyrite

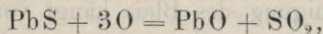
(Kiesabbrände) enthalten ca. 3—4 % Kupfer und noch eine kleine Menge Schwefel. Dieselben werden nunmehr, mit trockenem Kochsalz gemengt, im Röstofen dem Prozeß der chlorierenden Röstung unterworfen. Bei schwacher Rotglut wird hierbei durch die Anwesenheit des Schwefels die Bildung von Chlorkupfer ermöglicht. Beim Auslaugen des Röstprodukts geht dieses Salz neben überschüssigem Kochsalz in Lösung, während das den Hauptbestandteil der Kiesabbrände bildende Eisenoxyd ungelöst bleibt und im Hochofen zu Roheisen reduziert wird. Das Kupfer wird nach Entfernung etwa gelöster Edelmetalle wiederum durch Alteisen ausgefällt und das durch basische Eisensalze stark verunreinigte Cementkupfer im Raffinierofen gereinigt.

C. Blei.

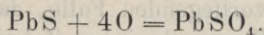
Das Blei kommt in der Natur fast ausschließlich als Bleiglanz PbS (Schwefelblei) vor. Der Bleiglanz kristallisiert in charakteristischen, durch ihre Spaltbarkeit in Würfel leicht kenntlichen Kristallen, kommt aber auch in feiner Verteilung (z. B. in Sandstein) eingesprengt vor. Sein hohes spezifisches Gewicht erleichtert die Trennung des Erzes von der Gangart. Neben dem Bleiglanz ist nur noch das Weißbleierz $PbCO_3$ (Bleicarbonat) zu nennen.

Charakteristisch ist der nie fehlende Silbergehalt des Bleiglanzes, welcher es bewirkt, daß das Silber ein unvermeidliches Nebenprodukt der Bleigewinnung ist.

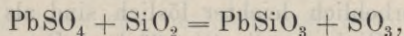
Naturgemäß muß der Bleiglanz zunächst geröstet werden, bevor man das Metall daraus abscheiden kann. Wenn aber beim Kupferkies nur eine teilweise Abröstung zweckmäßig war, so muß in dem vorliegenden Falle die Abröstung so geleitet werden, daß möglichst aller Schwefel entfernt wird. Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erschwert, daß beim Rösten nicht nur Bleioxyd:



sondern auch Bleisulfat entstehen kann:



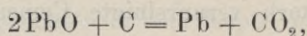
Man erhitzt deshalb beim Rösten zum Schluß so hoch, daß das Bleioxyd und Bleisulfat mit der dem Bleiglanz nie fehlenden Kieselsäure zusammenschmelzen. Dabei treibt die Kieselsäure die Schwefelsäure des Bleisulfats aus:



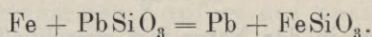
indem sich ein basisches Bleisilikat bildet. Die Notwendigkeit, das Röstprodukt zu schmelzen, bedingt besondere Konstruktionen der Röstöfen und eine Mischung der Röst- mit den Feuergasen. Demnach

werden so dünne Röstgase erhalten, daß man dieselben nicht in ökonomischer Weise auf Schwefelsäure verarbeiten kann. Die gesamte bei Verarbeitung des Bleiglanzes entstehende schweflige Säure entweicht daher in die Atmosphäre; die Schäden für die Vegetation sucht man durch hohe Schornsteine auf ein geringes Maß herabzumindern.

Um aus dem basischen Bleisilikat das Blei abzuschneiden, verschmilzt man dasselbe in kleinen Hochöfen mit Koks unter Zusatz von Eisen oder Eisenerzen. Der letztere Zuschlag bewirkt, daß nicht nur das Bleioxyd zu Blei reduziert wird:



sondern auch das Bleisilikat zerlegt wird:

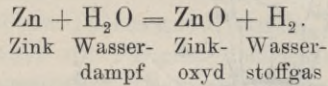


Es wird also im Bleihochofen neben Blei eine eisenhaltige Schlacke erhalten, welche kontinuierlich abfließt, während das Blei von Zeit zu Zeit abgestochen wird, ähnlich wie dies beim Roheisen geschieht.

Das so erhaltene Werkblei ist noch nicht gebrauchsfertig. Es ist häufig sehr stark verunreinigt, insbesondere in dem oft vorkommenden Falle, daß in den Bleiglanz kleinere oder größere Mengen von Kupfererzen eingesprenkt sind. Alsdann entsteht im Bleihochofen noch ein drittes, zwischen Schlacke und Blei schwimmendes Produkt, nämlich Kupferstein (s. o.). Dieser Kupferstein wird in namhafter Menge von dem im Hochofen überhitzten Blei aufgelöst. Derart verunreinigtes Blei wird bei möglichst niedriger Temperatur in einem Ofen mit schräger Sohle geschmolzen („ausgesaigert“); das Blei fließt ab, während der Kupferstein in Form der sogenannten Saigerdörner ungeschmolzen zurückbleibt.

Die weitere Reinigung des Bleis hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen ab, von denen hier nur das nie fehlende Silber und das fast regelmäßig anwesende Antimon berücksichtigt werden sollen. In dem meist vorliegenden Falle, daß nicht mehr als einige Hundertstel Prozent Silber und einige Zehntel Prozent Antimon in dem Blei enthalten sind, setzt man dem in eisernen Kesseln eingeschmolzenen Blei kleine Mengen Zink zu (Zinkentsilberung). Das Zink wird nur in Spuren von dem Blei aufgelöst, schwimmt also auf dem Blei. Da aber das Silber, und in noch höherem Grade Gold und Kupfer, in Zink erheblich leichter löslich sind als in Blei, so gehen dieselben mit dem Zink an die Oberfläche. Der von der Oberfläche des Bleibades abgeschöpfte Zinkschaum enthält daher, nach dem Zusatz der ausreichenden Menge Zink, das gesamte Gold, Silber und Kupfer, welches in dem Blei enthalten war.

Das nunmehr kleine Mengen von Zink enthaltende Blei wird durch Einleiten von Wasserdampf von seinem Zinkgehalt befreit, indem das gebildete Zinkoxyd als gelbliches Pulver sich auf dem Bleibad abscheidet:



Erhitzt man das Blei nunmehr noch einige Zeit bei Luftzutritt, so wird das leicht oxydierbare Antimon (und ebenso Arsen) zu antimon-saurem Antimonoxyd bezw. antimon-saurem Blei verbrannt. Diese Schlacke wird flüssig abgezogen und das hinterbleibende, fast chemisch reine Blei unter Benutzung der Bleipumpe in Barren gegossen. Der Zinkschaum wird in Graphittiegeln, welche mit Haube und Vorlage versehen sind, destilliert. Das überdestillierende Zink sammelt sich in der Vorlage. Im Rückstand verbleibt silberhaltiges Blei, welches im Treibofen weiter verarbeitet wird (s. u.).

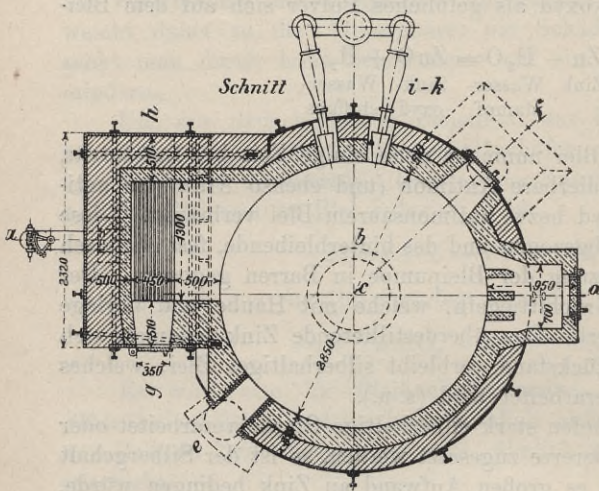
Wenn im Blei-Ofen stark silberhaltige Glanze verarbeitet oder auch den Bleierzen Silbererze zugesetzt werden, so ist der Silbergehalt des Bleis so hoch, daß es großen Aufwand an Zink bedingen würde, wenn man das ganze Silber mittels Zink abscheiden wollte. In diesem Falle wird das Werkblei — eventuell nach vorangegangener Entfernung von Arsen und Antimon durch oxydierendes Schmelzen — dem Pattinsonverfahren unterworfen. Silberhaltiges Blei schmilzt niedriger als reines Blei. Läßt man also silberhaltiges Werkblei allmählich erkalten, so kristallisiert reines Blei aus, während in dem flüssig bleibenden Anteile das Silber sich anreichert, wenn man das sich abscheidende reine Blei abschöpft. Durch mehrfache Wiederholung dieses Prozesses gelingt es, den Silbergehalt der herausgeschöpften Bleikriställchen auf $\frac{1}{10}\%$ zu ermäßigen und denjenigen der flüssig gebliebenen Mutterlauge auf 4% zu erhöhen. Das silberarme Blei wird mittels Zink vollends entsilbert, während das 4% Silber enthaltende Blei, mit den Destillationsrückständen des Zinkschaums vereinigt, im Treibofen abgetrieben wird.

Der Treibprozeß besteht in einem oxydierenden Schmelzen des silberhaltigen Bleis, bei welchem alles Blei in Bleiglätte (Bleioxyd) verwandelt wird, während das goldhaltige Silber als nicht oxydierbares Edelmetall zurückbleibt. Die Konstruktion des Treibofens (vergl. Fig. 35) erinnert an diejenige des Puddelofens und Kupferraffinierofens.

Der mit Mergel ausgestampfte Herd dieses Flammofens wird mit etwa 10 t Werkblei beschickt, nachdem man zuvor die den Herd bedeckende Haube des Ofens abgehoben hat. Nach dem Einschmelzen des Bleis leitet man auf dasselbe durch die beiden Formen einen Luftstrom. Enthielt das Blei noch Arsen oder Antimon, so werden diese zuerst oxydiert und als Abstrich entfernt. Alsdann entsteht

reines Bleioxyd, welches durch die Arbeitsöffnung bei *e* abfließt. Je nachdem die Bleiglätte langsam oder schnell erkaltet, hat sie eine

rote oder gelbe Farbe. Die rote Glätte wird als Farbe verkauft, die gelbe im Hochofen zu Metall reduziert.



Indem man in den Treibofen von Zeit zu Zeit neue Mengen Blei einsetzt, kann man in demselben schließlich ein erhebliches Quantum Silber ansammeln. In der Regel beendigt man das Abtreiben des letzteren in einem kleinen Treibofen, um Silberverluste zu vermeiden.

Man treibt so lange, als sich noch Bleioxyd (und nach diesem unter Umständen noch Wismutoxyd) bildet.

Diese Oxyde sind flüssig und bedecken den Metallspiegel. Wenn nun das Edelmetall blei- und wismutfrei geworden ist,

Schnitt a-b. c-d

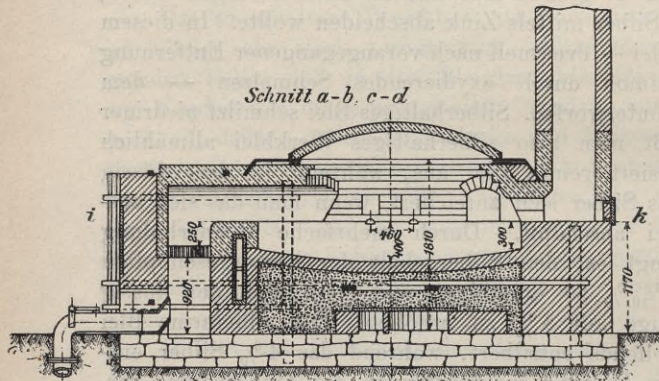


Fig. 35 a und b. Treibofen.

so tritt der Metallspiegel plötzlich klar hervor, da die Oxyde sich nicht mehr bilden können. Dieses charakteristische Ende des Treibprozesses nennt man das „Blicken“ des Silbers.

D. Silber und Gold.

Das Silber kommt ähnlich dem Kupfer vielfach als gediegenes Metall vor, so im Harz und bei Freiberg in Sachsen, am Oberen See, in Kalifornien, in Chile. Doch findet sich dieses Edelmetall auch vererzt als Schwefel-, Tellur- und Antimonverbindung, sowie unter

dem Namen Rotgiltigerz als sulfoarsen- bzw. antimonsaures Salz. Wichtiger ist indes das bereits erwähnte Vorkommen des Silbers im Bleiglanz und in den meisten Kupfererzen; auch Zinkerze enthalten oft Silber.

Das Gold kommt als Tellurgold (AuTe_2), im übrigen aber nur als gediegenes Metall vor. Dieses gediegene Gold findet sich in Adern im Quarz eingesprengt (Berggold), häufig aber auch durch Bäche und Flüsse ausgewaschen auf sekundärer Lagerstelle (Waschgold, Seifengold). Die wichtigsten Fundstätten des Goldes sind diejenigen in Rußland (Ural), den Vereinigten Staaten (Kalifornien), Australien und Südafrika (Transvaal). Das Gold enthält fast immer Silber (neben Platin und Kupfer), wie andererseits auch die Silbererze goldhaltig zu sein pflegen.

Es erscheint zweckmäßig, zunächst die Verarbeitung des Silbers und Goldes zu besprechen, so weit sich dieselbe an den Bleihüttenprozeß anschließt. Denn in den Bleihütten verarbeitet man oft nicht nur Bleierze zum Zweck der Bleigewinnung, sondern man führt in den Bleihochofen ärmere Silbererze (insbesondere in Freiberg und im Harz auch ausländische Silbererze) ein, um ein silberreiches Werkblei zu erhalten. Reichere Silbererze, sowie die silber- und goldhaltigen Schlamme der Kupferelektrolyse bzw. der Kupfervitriolfabrikation, führt man dagegen, um Verluste zu vermeiden, nicht in den Hochofen, sondern in den Raffinierofen ein, so daß diese Abfälle von dem Bleibad aufgelöst und ihr Edelmetallgehalt als Blicksilber erhalten wird.

Das Blicksilber, welches neben Gold Spuren von Platin und etwas Kupfer zu enthalten pflegt, wird nach dem älteren chemischen Scheideverfahren feuerflüssig in Wasser gegossen; die erhaltenen Granalien erhitzt man mit konzentrierter Schwefelsäure, welche unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Silber und Kupfer als Sulfate löst. Das zurückbleibende noch silber- und platinhaltige Gold wird in Königswasser gelöst und aus der Lösung das Gold durch Ferrosulfat ausgefällt. Aus der Silbersulfatlösung wird durch Eisen oder Kupfer das Silber ausgefällt. Beide Edelmetalle werden schließlich in Graphitiegeln geschmolzen.

Dieses althergebrachte Scheideverfahren ist als veraltet zu bezeichnen, seitdem das elegante elektrochemische Scheideverfahren von Moebius sowohl in den Vereinigten Staaten als auch in Europa (Gold und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.) Eingang gefunden hat. Das Blicksilber wird in Anodenplatten gegossen, als Kathoden dienen Silberbleche, als Badflüssigkeit dient eine Lösung von Silber- und Kupfernitrat. Die Elektrolyse verläuft ganz analog der Kupferelektrolyse. Das Silber wird durch den Strom zur Kathode transportiert. Die edleren Metalle, Gold und Platin werden bei der Auflösung des Silbers an der Anode nicht mit gelöst und fallen als

Schlamm in Beutel, welche über die Anodenplatten gestreift sind. Ein charakteristischer Unterschied gegenüber der Kupferelektrolyse besteht aber in der Art, wie das Silber sich an der Kathode abscheidet. Es bildet nicht wie das Kupfer einen kompakten festhaftenden Überzug, sondern einzelne lange Kristallspieße, welche in die Badflüssigkeit hinein wachsen. Diese Silberkristalle werden zur Vermeidung von Kurzschluß durch Rührarme fortgesetzt von den Kathoden abgestoßen und auf einem Siebboden gesammelt. Auf diese Weise wird auch die nötige Bewegung der Lauge gewährleistet. Der gold- und platinhaltige Schlamm wird nach den üblichen chemischen Methoden weiter geschieden.

Nachdem im vorstehenden die Methoden der Silbergewinnung, wie sie in Deutschland und anderen Ländern im Anschluß an den Bleihüttenbetrieb benutzt werden, besprochen wurden, erübrigt es die sonstigen Verfahren zu erwähnen, nach welchen Silber und Gold gewonnen werden. Diese beiden Metalle werden in großem Umfang, insbesondere in den Vereinigten Staaten von Nordamerika durch Quecksilber von der Gangart getrennt. Dieses Metall legiert sich schon in der Kälte mit den Edelmetallen zu flüssigen Amalgamen, welche in eisernen Retorten der Destillation unterworfen werden. Das Quecksilber destilliert über, während die Edelmetalle zurückbleiben.

Als ein speziell der Silberextraktion dienendes Verfahren ist die Verwendung von Hyposulfitlösungen nach Patera-Russel zu erwähnen. Die Schwefelsilber enthaltenden Erze werden chlorierend geröstet (vergl. hierüber unter Kupfer S. 109) und nach eventuellem Auslaugen wasserlöslicher Chlormetalle mit Wasser das Chlorsilber durch Auslaugen mit einer Natriumhyposulfitlösung (welche zu gleichem Zweck bekanntlich auch in der Photographie benutzt wird) in Lösung gebracht (Patera). Noch geeigneter erweist sich nach Russel eine mit Kupfervitriol versetzte Natriumhyposulfitlösung, da dieselbe auch metallisches Silber und Gold auflöst. Der Natriumhyposulfitlösung wird durch Fällen mit Schwefelnatrium das Silber als Schwefelsilber entzogen.

Der Goldextraktion dienen zwei besondere Verfahren, einmal das Plattnersche Verfahren, welches Chlorgas auf die Erze einwirken läßt und das Chlorgold mit Wasser auslaugt, und andererseits das in Transvaal schnell zu großer Bedeutung gelangte Cyankaliumverfahren nach Mc Arthur und Forrest. Es handelt sich hier um die Extraktion sehr kleiner, fein verteilter Goldmengen (6 g Gold in 1000 kg Sand) aus gewissen Waschprodukten, die bei der Aufbereitung der Erze erhalten werden, welche durchschnittlich 15 g Gold in 1000 kg enthalten. Man erreicht die Auflösung des Goldes durch Behandlung mit verdünnten Cyankalilösungen, indem sich wasserlösliches Kalium-Goldcyanür $\text{KAu}(\text{CN})_2$ bildet. Infolge der leichten Zersetzbarkeit der Cyankaliumlösungen wird dieses Reagens in er-

heblichem Überschuß verbraucht. Aus der Cyanlösung wird das Gold durch Zusatz von metallischem Zink oder Aluminium niedergeschlagen, oder nach Siemens und Halske elektrolytisch an Bleifolien. Die mit Gold bedeckten Bleifolien werden getrocknet und im Flammofen durch Abtreiben auf Gold verarbeitet.

Da die Silbergewinnung in nahem Zusammenhang zur Bleiproduktion steht und das Silber auch als Nebenprodukt des Kupfers gewonnen wird, da ferner alles Silber goldhaltig und alles Gold silberhaltig ist, so erscheint es angemessen, die Produktionsstatistik dieser 4 Metalle nebeneinander zu betrachten. Die Tabelle S. 116 zeigt die starke Zunahme der Produktion und das Übergewicht der Vereinigten Staaten von Nordamerika insbesondere auf dem Gebiet der Kupferproduktion.

E. Platin.

Das Vorkommen des Platins hat große Ähnlichkeit mit dem des Goldes. Es kommt gediegen in Quarzgängen u. dergl. vor und gelangt bei deren Verwitterung in die sog. Seifen, aus welchen man durch Schlämmen das schwere Edelmetall gewinnt. Die weitaus wichtigsten Fundstätten sind im Ural. Das Platin wird von einer Gruppe anderer Metalle wie Iridium, Osmium u. a. begleitet. Um reines Platin darzustellen wird deshalb das Platinerz mit Königswasser in Lösung gebracht und die Lösung auf Platinsalmiak $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, ein in Wasser fast unlösliches Salz verarbeitet, welches gegläht Platin als voluminösen Platinschwamm hinterläßt. Diese Substanz spielt (s. S. 23) eine wichtige Rolle als Kontaksubstanz bei der Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids. In ähnlicher Weise vermag sie ein Gemenge von Leuchtgas und Luft zu entzünden (Gasselbstzünder). Um Platingußstücke herzustellen wird der Platinschwamm in Tiegel aus Ätzkalk bei sehr hoher Temperatur eingeschmolzen. Dabei muß die Berührung des Metalls mit einer rußenden kohlenstoffhaltigen Flamme ängstlich vermieden werden, da das Platin bei hoher Temperatur sich mit Kohlenstoff zu einer brüchigen nicht walzbaren Legierung vereinigt. Die jährliche Produktion an Platin beträgt durchschnittlich etwa 3700 kg.

F. Zink.

Das wichtigste Zinkerz ist das Schwefelzink ZnS , welches als Zinkblende oder auch schlechthin als Blende bezeichnet wird. Dieses Erz findet sich in besonders großer Menge im Rheinland und den angrenzenden Gebieten von Belgien, in Schlesien und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die Zinkblende ist oft mit Bleierzen sowie mit Eisenerzen, insbesondere Spateisenstein verunreinigt. Während die Bleierze bis zu einem gewissen Grade infolge ihres hohen spezifischen Gewichts getrennt werden können, hat die elektromagnetische

Statistisches betreffend Blei, Kupfer, Silber und Gold¹⁾.

Hütten-Produktion in Tonnen.

	Blei				Kupfer				Silber				Gold						
	1885	1890	1895	1900	1903	1885	1890	1895	1900	1903	1885	1890	1895	1900	1885	1890	1895	1900	
Ganze Erde .	452200	539500	638000	836000	880300	229000	281000	354000	502000	580000	—	4386	5233	5612	159.3	181.3	307.9	470.8	
Deutschland .	93600	101000	111000	121500	145300	19928	24427	25777	30929	31214	—	402	392	415	—	1.85	—	—	
England	60000	48500	45500	35500	28500	—	89376	80246	80000	70300	—	ca. 400	ca. 420	ca. 266	—	—	—	—	
Spanien	ca. 106000	140800	154500	154500	168400	—	—	—	—	—	—	46	83	99	—	—	—	—	
Frankreich . . .	5000	4600	7600	17000	19000	—	—	2600	8245	6400	7109	—	71	85	—	—	—	—	
Rußland	—	—	—	—	—	—	—	4872	5854	8100	10500	—	14	10	4	—	—	36.0	
Europa	—	—	—	—	—	—	—	—	123300	131700	136600	—	1086	1156	1114	—	—	—	
Ver. Staaten . .	ca. 117800	129300	142300	253200	262200	75237	117820	178341	283000	320000	—	1910	2467	3310	—	49.4	—	105.4	
Mexiko	17500	22300	68000	90500	100000	—	—	—	—	—	—	832	800	650	—	—	—	13.9	
Kanada	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Australien . . .	ca. 2000	40500	38000	87100	95000	—	—	—	—	—	—	54	237	180	—	44.8	—	31.6	
Transvaal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Durchschnittlicher Löhndoner Jahrespreis £ .	11 1/2	13 3/8	10 5/8	17 3/16	11 3/4	62 3/4	54 1/4	43	73 5/8	58 1/8	52 1/4 d pr. unze	47 11/16	29 7/8	28 1/4	—	—	—	—	2790

1) Vergl. die jährlich erscheinenden „Statistischen Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber“ von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft A. G. in Frankfurt a/M.
 2) Im Jahre 1900 ging die Goldgewinnung der ganzen Erde auf 392,3 t zurück, da in Transvaal nur 1/10 der Produktion des Vorjahrs erzielt wurde.

Erzaufbereitung die Verwertung der Erze ungemein erleichtert. Der mehr an der Oberfläche der Zinkerzlager vorkommende Zinkspat (ZnCO_3 , Galmei) sowie die Zinkblüte ($\text{ZnCO}_3 + \text{Zn(OH)}_2$) sind nach Erschöpfung der meisten Vorkommen nur von untergeordneter Bedeutung; ebenso das Kieselzinkerz $\text{SiO}_4\text{Zn}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Nachdem bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts messingartige Legierungen aus Kupfer, Galmei und Kohle hergestellt worden waren, begann um diese Zeit die Darstellung des metallischen Zinks. Da hierzu alsbald Zinkblende an Stelle von Galmei verwendet werden mußte, so war es ein erheblicher Fortschritt, als es gelang, das Abrösten der Zinkblende so zu bewerkstelligen, daß die gebildete schweflige Säure, welche anfangs in die Atmosphäre entwich, auf Schwefelsäure verarbeitet werden konnte. Der Röstprozeß wird so geleitet, daß eine möglichst vollkommene Entfernung des Schwefels erfolgt. Die Zinkblende wird deshalb als Pulver geröstet. Bezüglich der Konstruktion der Röstöfen vergl. S. 15.

Das beim Abrösten der Zinkblende gebildete Zinkoxyd wird erst bei sehr hoher Temperatur durch Kohle reduziert. Da nun das Zink schon bei 950° siedet, so gestaltet sich die Abscheidung dieses Metalls zu einem Destillationsprozeß. Das Gemenge von Zinkoxyd und Steinkohlen wird in Retorten, welche aus feuerfestem Ton gepreßt sind, eingefüllt. Diese Retorten liegen in großer Zahl in einem durch Gasfeuerung auf Weißglut erhitzten Ofen. An jede Retorte ist eine Vorlage lutiert, in deren Bauch sich das überdestillierte Zink in flüssigem Zustand kondensiert. An die Vorlage schließt sich noch ein Blechrohr, die sog. Alonge an, in welcher sich der Rest der Zinkdämpfe als graues Pulver (Zinkstaub) niederschlägt. Aus der Vorlage wird das Zink von Zeit zu Zeit mit Löffeln ausgeschöpft und in Formen gegossen. Das Metall ist meist bleihaltig, da die Zinkblende bleihaltig zu sein pflegt und das Blei bei der hohen Temperatur der Destillieröfen in namhaften Mengen sich mit dem Zink verflüchtigt. Indem man das bleihaltige Zink längere Zeit bei einer möglichst niederen Temperatur flüssig hält, sinkt das Blei zu Boden, so daß man ein bleiarmes Zink abgießen kann, welches zum Walzen nunmehr rein genug ist. Das bei gewöhnlicher Temperatur spröde Zink läßt sich 100° warm walzen, während es bei Temperaturen über 200° bereits brüchig ist. Eine weitere häufige Verunreinigung des Zinks ist das Arsen, welches beim Auflösen des Zinks in Säuren die Bildung eines arsenwasserstoffhaltigen also giftigen Wasserstoffgases veranlaßt.

Eine Zinkretorte macht in 24 Stunden 2 Chargen, deren jede etwa 15 kg Zink liefert. Es sind also zahlreiche Batterien von Retorten nötig, um Zink im Großen herzustellen. Da ferner die Lebensdauer der Retorten eine beschränkte ist, so fehlt es nicht an Bestrebungen,

den Prozeß der Zinkgewinnung zu vereinfachen. Eine gewisse, indes vorläufig nur beschränkte praktische Bedeutung hat neben dem alten Destillationsverfahren nur die elektrochemische Abscheidung des Zinks aus Chlorzinklösungen erlangt, welche von der englischen Firma Brunner, Mond u. Co., mit Erfolg ausgeübt wird. Hierbei werden die gerösteten Erze in Chlormagnesium gelöst, die erhaltene Lösung von basischem Salz wird abgekühlt oder verdünnt, wobei sich Zinkhydroxyd abscheidet, das durch Kohlensäure in Carbonat übergeführt wird. Durch Behandeln dieses letzteren mit Chlorcalciumlösung (Abfallsprodukt vom Ammoniaksodaprozesse) wird Calciumcarbonat gefällt und die Chlorzinklauge gewonnen. Aus derselben wird Zink von 99,96% Reinheit elektrolytisch niedergeschlagen, während gleichzeitig an der Anode Chlor gewonnen wird, das wie bekannt (siehe S. 31) sonst beim Ammoniaksodaprozesse nicht erhältlich ist.

Die Produktion an Rohzink betrug in englischen Tonnen

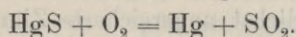
	1885	1890	1895	1900	1903
Westdeutschland,					
Belgien, Holland.	129754	137630	172135	186470	215690
Schlesien	79623	87475	94015	100705	116835
Großbritannien	24299	29145	29495	29830	43415
Vereinigte Staaten . .	36321	59851	78206	110465	139695
Ganze Erde (metrische Tonnen)	300200	348585	416621	478475	571323

Ein für die chemische Industrie wichtiges Nebenprodukt der Zinkhütten ist der Zinkstaub. Derselbe enthält neben 90 und mehr Prozent metallischen Zinks auch Zinkoxyd. Mit Säuren und Natronlauge entwickelt er Wasserstoff und wird daher als Reduktionsmittel (z. B. bei der Indigoküpe) benutzt. Aus dem Zinkstaub, welcher bei der Verarbeitung kadmiumhaltiger Blenden fällt, wird durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation das dem Zink sehr ähnliche, aber erheblich niedriger siedende, metallische Kadmium gewonnen.

G. Quecksilber.

Das Quecksilber kommt als reines Metall, sowie auch mit Silber legiert als Amalgam vor, jedoch sind diese Vorkommen vollkommen bedeutungslos gegenüber dem roten Schwefelquecksilber HgS , welches als Zinnober bezeichnet wird und sich in Europa zu Almaden in Spanien, Idria in Krain und Nikitowka in Südrußland, sowie in Kalifornien in beträchtlichen Ablagerungen findet; weniger bedeutend sind einige Vorkommen in Italien. Die Gewinnung des Quecksilbers, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, beruht darauf, daß die zinnoberhaltigen Erze geröstet werden. Da das Quecksilberoxyd bei so hoher Temperatur nicht beständig ist, so wird bei diesem

Röstprozeß metallisches Quecksilber erhalten, dessen Dämpfe — das Quecksilber siedet bei 360° — in Vorlagen kondensiert werden:



Das durch Destillation gereinigte flüssige Metall kommt in eisernen Flaschen von 34.5 kg Inhalt in den Handel.

Im Jahre 1902 wurden an Quecksilber produziert

in Spanien	1425	Tonnen
„ Österreich-Ungarn	563	„
„ Rußland	416	„
„ Italien	259	„
„ den Vereinigten Staaten	1195	„
Total	3858	„

H. Zinn.

Das Zinn wird aus dem Zinnstein SnO_2 hergestellt, einem nicht sehr verbreiteten Erz, welches nur an wenigen Orten in großen Massen auftritt. Das Erz findet sich in Gängen, Lagern oder feinen Adern im Granit und ähnlichen älteren Gesteinen, ist aber vielfach bei der Verwitterung dieser Gesteine in alten Flußbetten als sog. Seifenzinn in ähnlicher Weise wie Gold und Platin abgelagert worden. Die wichtigsten Zinnsteinvorkommen sind zur Zeit diejenigen auf der Sundainsel Banka; auch auf der benachbarten Insel Billiton sowie in Malakka wird das Erz gewonnen. Wichtig sind ferner die Zinnsteinvorkommen in Neusüdwesten und Queensland; auch in Bolivien und Peru findet sich derselbe, während von europäischen Zinnvorkommen nur dasjenige von Cornwall in England Erwähnung verdient. Die Vorkommen des Zinns in gediegenem Zustand und als Zinnkies $\text{SnS}_4\text{Cu}_4 + \text{SnS}_4(\text{FeZn})_2$ sind praktisch ohne Bedeutung.

Obschon das hohe spezifische Gewicht des Zinnsteins seine Trennung von der Gangart erleichtert, so sind demselben doch vielfach Arsen- und Schwefelerze anderer Metalle, sowie der ebenfalls spezifisch schwere Wolframit $[\text{WO}_4(\text{Fe, Mn}) = \text{wolframsaures Eisen bzw. Mangan}]$ beigemischt. Der Abscheidung des Zinns muß in diesen Fällen eine chemische Reinigung des Zinnsteins vorangehen, welche durch die Beständigkeit dieses Erzes gegen hohe Temperatur und seine Unlöslichkeit in Säuren ermöglicht wird. Durch Rösten kann man Schwefel und Arsen und durch nachfolgendes Behandeln mit verdünnten Säuren kann man Kupfer und andere Metalle entfernen. Den Wolframit zu entfernen ist schwieriger, da beim Verschmelzen mit Soda zunächst der Wolframit unter Bildung von wasserlöslichem wolframsauren Natron zersetzt aber bei etwaigem Überschuß an Soda auch Zinn als zinn-saures Natron gelöst wird. Da mithin die Reinigung unreiner Zinnerze nicht ganz einfach ist, so werden im Handel solche Zinnmarken

bevorzugt, welche wie das Bankazinn aus reinen Erzen erschmolzen wurden.

Der an Zinn möglichst angereicherte Zinnstein wird mit Kohle gemengt meist in Flammöfen zu Zinn reduziert. Zur Reinigung wird das Metall bei möglichst niedriger Temperatur nochmals umgeschmolzen, wobei Eisen und andere Metalle, welche sich bei der höheren Temperatur des Flammofens im Zinn gelöst hatten als sog. Hartzinn (Seigerdörner) hinterbleiben. Aus der im Flammofen erhaltenen zinnhaltigen Schlacke pflegt man in Schachtöfen das Zinn abzuscheiden.

Es ist noch zu bemerken, daß aus Abfällen von verzinnem Eisenblech (Weißblech) das Zinn durch Behandeln mit Chlorgas als Zinntetrachlorid SnCl_4 wiedergewonnen wird. Dieses Salz wird in wasserhaltigem Zustand für Färbereizwecke benutzt oder auf Zinnchlorür $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verarbeitet. Die Entzinnung von Weißblech wird auch auf elektrolytischem Wege durchgeführt. Die Weißblechschnitzel bilden in Körben die Anoden. Als Elektrolyt dient eine alkalische Zinnlösung. An den Kathoden wird reines Zinn niedergeschlagen.

Über die Produktion an Zinn existieren zuverlässige Daten nicht. Dagegen gibt die folgende Tabelle ein Bild des Zinnhandels:

	1893	1902	
1. Produktion Englands	8837	4500	engl. t
2. Straits Verschiffungen nach Europa und Amerika	39670	51831	" "
3. Australisches Zinn, Verschiffungen nach Europa u. Amerika	5579	3400	" "
4. Bankverkäufe in Holland	5244	15000	" "
5. Billitonverkäufe in Holland und Java	5462	3897	" "
6. Bolivianische Einfuhr in Europa	2909	8900	" "
Durchschnittspreis per 1 t engl. £ 85 · 7 · 7		£ 120 · 14 · 5.	

J. Nickel und Kobalt.

Während Schwefelnickel (NiS , Millerit) und Arsennickel (NiAs , Rotnickelkies) zwar häufig, aber nie in größeren Massen, vorkommen, sind als eigentliche Quellen der heutigen Nickelproduktion zwei lokal begrenzte aber mächtige Ablagerungen bildende Nickelerze zu nennen.

Es sind dies

1. der in Neukaledonien gewonnene Garnierit, ein wasserhaltiges Nickelmagnesiumsilikat, durchschnittlich 7—8 % Nickel enthaltend
2. die ca. 3 % Nickel und (3 %) Kupfer als Schwefelverbindungen enthaltenden Magnetkiese zu Sudbury in Kanada.

Den letzteren ähnliche Erze finden sich auch, indes in geringeren Quantitäten, in Schweden und in Deutschland (Dillenburg und St. Blasien).

Um den Nickelgehalt dieser relativ armen Erze zunächst in einem Zwischenprodukt anzureichern benutzt man die Eigenschaft des Nickels, welches ähnlich dem Kupfer eine große Verwandtschaft zum Schwefel hat. Aus den kanadischen Nickelkupfererzen erhält man daher einen die Sulfide von Nickel, Kupfer und Eisen enthaltenden Nickelkupferstein ganz in der gleichen Weise durch partielle Röstung und nachfolgende Verschmelzung der Erze in einem Schachtofen, wie man aus Kupfererzen den Kupferstein gewinnt. Ebenso pflegt man die schwefelfreien neukaledonischen Erze, welche in Deutschland, Frankreich und England die wesentliche Grundlage der Nickelproduktion bilden, mit Schwefelcalcium (Leblanc-Sodarückständen) gemischt auf Nickelstein zu verschmelzen. Dieser aus Schwefelnickel und Schwefel-eisen bestehende Stein wird am zweckmäßigsten in der Bessemerbirne verblasen, wobei ein großer Teil des Schwefels verbrennt und das Eisen mit zugesetzter Kieselsäure eine Schlacke bildet. Das Nickel wird als eisenfreie Schwefelverbindung in Form des sog. Feinsteins erhalten, welcher gemahlen und geröstet wird, um ein möglichst schwefelfreies Nickeloxydul zu erhalten. Dieses wird mit Holzkohlenpulver und Stärkekleister oder ähnlichen organischen Substanzen gemengt, zu Würfeln oder Kugeln geformt, welche in Tiegeln erhitzt und zu metallischem Nickel reduziert werden. Soll das Nickel als Körnernickel verkauft werden, so wird dabei die Hitze nicht zum Schmelzen des Metalls gesteigert, vielmehr nach beendigter Reduktion die Würfel oder Körner nur noch poliert. Soll dagegen das Nickel geschmolzen werden, so ist nicht nur eine höhere Temperatur, sondern auch der Zusatz eines reduzierend wirkenden Metalls (Mangan oder Mangannickel) erforderlich, da das Nickel beim Schmelzen Sauerstoff aufnimmt und nur durch Zusatz desoxydierender Metalle ein dichtes walz- und schiedbares Metall erhalten werden kann. Auf diesem von Fleitmann aufgefundenen Verfahren beruht die moderne Entwicklung der Nickelindustrie (Reinnickelgefäße, nickelplattierte Eisenbleche). Vorher wurde das Metall nur zur Herstellung von Legierungen benutzt.

Die direkte Reduktion des Nickeloxyduls zum Metall ist nur möglich, wenn man ein reines Nickeloxydul erzeugen kann. Das ist aber häufig nicht der Fall. Man muß dann das Oxydul in Säuren lösen und aus der wässrigen Lösung Kupfer und andere Metalle, unter denen häufig das dem Nickel verwandte Kobalt vorkommt, ausfällen, bevor man auch das Nickel fällen und nunmehr zu Metall in der beschriebenen Art und Weise reduzieren kann. Es ist hier der Elektrochemie ein günstiges Arbeitsfeld vorbehalten. Wenigstens scheint die Verarbeitung des aus kanadischen Nickelkupferstein durch Verblasen im Konverter erhaltenen Feinsteins auf Elektrolytkupfer und Elektrolytnickel nach einem von Höpfner herrührenden Verfahren sich zu bewähren.

Die Produktion an Nickel hat eine schnelle Steigerung erfahren, seitdem dasselbe bei der Herstellung des Nickelstahls Verwendung findet. Es produzierten in Tonnen

	1896	1901	1902	1903
aus nonkal- donischen Erzen.				
Deutschland	822*	1660*	1604	1600
Frankreich	1545*	1800*	1110	1500
England	340*	1750*	1310	1650
Vereinigte Staaten und Kanada	1700	3600	4715	5100
Preis per kg Mark	2,50	2,90—	2,90—	3,00—
		3,20.	3,50.	3,75.

Dagegen betrug die Weltproduktion noch im Jahre 1889 nur 1829 t von denen nur 409 t in Nordamerika erzeugt wurden.

Das dem Nickel nahe verwandte **Kobalt** kommt in den meisten Nickelerzen vor, so daß auch das Nickel des Handels meist etwas Kobalt enthält. Außerdem finden sich aber auch reine Kobalterze, nämlich der Speiskobalt CoAs_2 und der Kobaltglanz $\text{CoS}_2 + \text{CoAs}_2$. Bemerkenswert sind ferner die kobalt- und kupferführenden Kobaltmanganerze $(\text{Co}, \text{Cu})\text{O} + \text{MnO}_2$, deren Kobaltgehalt bis auf 20 % steigen kann. Die nahe Verwandtschaft des Kobalts (wie auch des Nickels) zum Arsen kommt auch bei der metallurgischen Verarbeitung dieser Erze zur Geltung, indem bei der Verschmelzung derselben sich eine dem Kupferstein analoge Verbindung des Arsens mit Nickel und Kobalt, sowie etwaigen diese Metalle begleitenden Metallen, wie Kupfer und Eisen bildet. Diese sog. Speise bildet das Rohmaterial für die Gewinnung des (technisch kaum benutzten) metallischen Kobalts und des als blauer Farbstoff in der Porzellan- und Steingutindustrie so wichtigen Kobaltsilikats, der **Smalte**. Auf die komplizierten Trennungverfahren, welche die Scheidung insbesondere von Nickel und Kobalt erlauben, kann hier nicht eingegangen werden.

K. Arsen und Arsenikalien.

Für die Herstellung des Arsens, der arsenigen Säure und des Schwefelarsens kommen neben den soeben als Zwischenprodukte der Kobalt- und Nickelgewinnung genannten Speisen die Arsenerze in Betracht. Es sind dies in erster Linie

- das gediegene Arsen, der sogenannte Scherbenkobalt,
- der Arsenkies (Mißpickel) $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$, oft kobalthaltig,
- das Arseneisen (Arsenikalkies) FeAs_2 bis Fe_3As_4 .

Weniger wichtig sind

- Arsenblüte As_2O_3 ,
- Realgar (rote Arsenblende) AsS ,
- Auripigment (gelbe Arsenblende) As_2S_3 ,
- die Fahlerze, z. B. das Silberfahlerz AsS_3Ag_3 , sowie die oben genannten Arsenmetalle, wie Speisekobalt CoAs_2 usw.

Zu bemerken ist auch, daß bei der Verarbeitung arsenhaltiger geschwefelter Erze auf Schwefelsäure eine stark arsenhaltige Kammer-säure entsteht, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gereinigt wird. Das dabei erhaltene Schwefelarsen As_2S_3 wird auch auf Arsenikalien verarbeitet. Dasselbe gilt für diejenige arsenige Säure (As_2O_3), welche sich in den zwischen Röstöfen und Bleikammern eingeschalteten Flugstaubkanälen absetzt.

Die genannten Erze werden in Freiberg, dem wichtigsten Fundorte der Arsenerze in Deutschland, in der Weise sortiert, daß die arsenreichen Erze mit etwa 35 % durchschnittlichem Arsengehalt getrennt gehalten und in Schamotteröhren der Destillation unterworfen werden. In dem der Retorte benachbarten Teile der Vorlage kondensiert sich Schwefelarsen, in dem entfernteren Teile metallisches Arsen. Der in den Retorten verbleibende Rückstand, welcher Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt zu enthalten pflegt, wandert in den Bleihochofen. Die arsenärmeren Erze mit etwa 10—15 % Arsen und 30—35 % Schwefel geben als Destillat Schwefelarsen neben einem schwefelreichen Rückstande, welcher nach erfolgter Abröstung ebenfalls dem Bleihochofen zugeführt wird. Das Schwefelarsen wird in eisernen Kesseln ungeschmolzen, wobei durch Zusatz von Schwefel eine gleichmäßige rote Farbe von der gewünschten Nuance erzielt wird. Bei der außerordentlichen Giftigkeit der Arsenverbindungen sind besondere Vorkehrungen zum Schutz der Arbeiter notwendig, welche nasse Schwämme vor Mund und Nase binden. Auch sind alle Destillationsapparate an Flugstaubkanäle angeschlossen.

Die oben erwähnte, beim Rösten der arsenhaltigen Erze in Flugstaubkammern abgesetzte arsenige Säure wird durch Umsublimieren in Flammöfen mit Koksfeuerung gereinigt und durch eine abermalige Sublimation in eisernen Kesseln in verkaufsfertigen Zustand gebracht. Sublimiert man bei niederer Temperatur, so erhält man ein weißes Pulver, bei höherer Temperatur wird dagegen die weiße glasige arsenige Säure in derben Stücken erhalten, welcher man für manche Zwecke durch Zusatz von etwas Schwefelarsen vor der letzten Sublimation eine gelbe Färbung gibt. Im Jahre 1890 wurden in Freiberg 6006 t arsenhaltiger Flugstaub erhalten und

428,5 t Rotglas (Schwefelarsen)

14,1 t Arsen

566,0 t arsenige Säure

produziert. Die deutsche Erzeugung an Arsenikalien betrug in dem genannten Jahre insgesamt 2167 t, die englische 7276 t.

L. Antimon.

Das wichtigste Antimonerz ist der nach der Formel Sb_2S_3 zusammengesetzte Grauspießglanz oder Antimonglanz. Neben demselben

kommt nur noch die Antimonblüte (Weißspießglanzerz, Antimonoxyd Sb_2O_3) vereinzelt in größeren Ablagerungen vor. Indes ist zu bemerken, daß kleine Mengen von Antimonmetallen häufig anderen Erzen, zumal dem Bleiglanz, beigemischt sind. Daraus erklärt sich, daß Antimon zu den häufigsten Verunreinigungen des Werkbleis gehört, und daß in vielen Bleihütten aus dem sogenannten Antimonabstrich durch Reduktion im Hochofen Antimonblei (Hartblei) dargestellt zu werden pflegt.

Da der Grauspießglanz leicht schmelzbar ist, so wird dieses Erz häufig durch Ausseigern in Tiegeln oder Röhren von der Gangart getrennt und das gewonnene Schwefelantimon (Antimonium crudum), welches in erheblichen Mengen vom Kontinent nach England geht, alsdann auf Antimon verarbeitet. Man kann zu diesem Zwecke das Schwefelantimon mit Eisenabfällen schmelzen, wobei neben einem Regulus von eisenhaltigem Antimon eine aus Schwefelantimon und Schwefeleisen bestehende Schlacke entsteht. Da aber dies Verfahren unrationell ist, so wird zweckmäßig der Antimonglanz geröstet und das gebildete Antimonoxyd mit Kohle in Flammöfen oder in Tiegeln zu Antimonmetall reduziert. Durch Umschmelzen unter einer sodahaltigen Schlacke wird das in dem Antimon noch vorhandene Schwefelarsen und Schwefelantimon entfernt. Das ausgeschöpfte raffinierte Metall erstarrt unter bestimmten Bedingungen so, daß es auf der Oberfläche einen Stern bildet (Regulus antimonii stellatus).

Die Produktion an Antimon wird auf ca. 6000 t pro Jahr geschätzt, wovon der größte Teil in England (aus fremden Erzen) und Japan erzeugt wird.

M. Aluminium.

Dieses erst in den letzten Jahren zu rasch steigender Bedeutung gelangte Metall wird aus Tonerde Al_2O_3 gewonnen. Diese kommt indes nur in sehr unreinem Zustande als Bauxit in der Natur vor.

So enthält der Bauxit

von Baux (Frankreich) 60—75 % Al_2O_3 , 25—12 % Fe_2O_3 , 3—1 % Kieselsäure, 12 % Wasser,

von Alabama (Vereinigte Staaten) 59 % Al_2O_3 , 2 % Fe_2O_3 , 7 % Kiesel- und Titansäure, 32 % Wasser.

Um reine Tonerde, welche übrigens auch aus Alaun (Aluminiumsulfat) gewonnen werden kann, aus Bauxit zu gewinnen, schmilzt man diesen mit Soda; dabei bleibt das Eisenoxyd unverändert, während Tonerde und Soda wasserlösliches Natriumaluminat $\text{Al}(\text{ONa})_3$ bilden. Dieses Salz wird durch Auslaugen in Lösung gebracht und durch Einleiten von Kohlensäuregas in die Lösung die Tonerde gefällt. Nachdem die letztere gegläht ist, stellt sie das Rohprodukt der Aluminium-

fabrikation dar.¹⁾ Als Aluminiumerz kommt daneben noch der Kryolith von Grönland, das nach der Formel $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF}$ zusammengesetzte Doppelsalz von Fluoraluminium und Fluornatrium in Betracht. Man kann auch aus diesem Salz durch Schmelzen mit Soda reine Tonerde darstellen, benutzt es aber meist direkt als Zusatz bei der Elektrolyse.

Die elektrochemische Gewinnung von Aluminium wird nach den Verfahren von Minet, Héroult und Hall ausgeführt. Die Grundlage des geschmolzenen Elektrolyten bildet in allen Fällen Kryolith und zwar im Gemenge mit Kochsalz (Minet), oder mit Aluminiumfluorid (Héroult und Hall) und in jedem Falle unter Zusatz von Tonerde. Letztere wird durch den Strom zerlegt in Aluminium und Sauerstoff, der sich mit den aus Kohle bestehenden Anoden zu Kohlenoxyd verbindet. Die Elektrolyse wird in einem mit Kohle ausgefüllten Gefäße vorgenommen. Als Kathode dient geschmolzenes Aluminium. Der Prozeß vollzieht sich bei einer zwischen 800 und 1000° gelegenen Temperatur, welche durch die Stromdichte des elektrischen Stromes aufrecht erhalten wird. Die verbrauchte Tonerde wird in dem Maße kontinuierlich zugesetzt, als Aluminium gebildet wird. Das Metall wird von Zeit zu Zeit abgestochen. Es enthält stets Silicium.

Nach einem Patent der Aluminiumindustrie A. G. in Neuhausen (Schweiz) kann man Aluminium erzeugen durch die elektrolytische Zerlegung von geschmolzenem Schwefelaluminium Al_2S_3 in Aluminium und Schwefeldampf. In welcher Weise und in welchem Umfange nach diesem und ähnlichen Verfahren Aluminium hergestellt wird, ist öffentlich nicht bekannt geworden. Jedoch ist zu bemerken, daß neuerdings das Aluminium des Handels Schwefel als Verunreinigung enthält.

Die Aluminiumindustrie hat sich naturgemäß im Anschluß an große Wasserkräfte, am Niagarafall in den Vereinigten Staaten, am Rheinfall (Rheinfelden in Baden und Neuhausen in der Schweiz), in Lend-Gastein (Österreich) und in St. Michel in Savoyen entwickelt. Nachdem im Jahre 1890/91 nach Auffindung des ersten modernen elektrochemischen Verfahrens der Preis des Aluminiums auf

1) Neben diesem Verfahren, nach welchem insbesondere in der chemischen Fabrik Goldschmieden bei Lissa (Schlesien) aus französischem Bauxit sehr reine Tonerde gewonnen wird, ist in den letzten Jahren noch eine andere von Bayer angegebene Arbeitsweise in Aufnahme gekommen. Man erhitzt den calcinierten und gepulverten Bauxit mit Natronlauge in eisernen Druckfässern bei einem Druck von etwa 5 Atmosphären auf 160–170°. Dabei bildet sich direkt Natriumaluminatlösung, welche von ungelösten Eisenoxyd etc. abfiltriert wird. Nach dem Erkalten rührt man in die Lauge etwas Tonerde ein, worauf die in Lösung befindliche Tonerde sich allmählich ausscheidet und abfiltriert wird. Nach Hall ist es zweckmäßig der Natronlauge Kalkmilch zuzusetzen, um die Auflösung von Kieselerde beim Auslaugen des Bauxits zu verhindern.

ca. 5 Mark gefallen war, stieg die Produktion bei fallenden Preisen rasch und betrug

1892	487 t	bei einem Preise von Mk. 5,—	pro 1 kg
1896	1789 t	„ „ „ „ „ 2,60	„ „
1900	7810 t	„ „ „ „ „ 2,—	„ „
1903	ca. 8252 t	„ „ „ „ „ 2,25—2,50	„ „

von dem im Jahre 1900 produzierten Quantum wurden

3250 t in den Vereinigten Staaten,

1500 t „ Frankreich,

2500 t von der Aluminiumindustrie A. G. in Neuhausen, Badisch-Rheinfelden und Lend-Gastein,

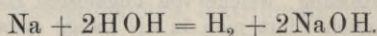
560 t in England

fabriziert.

N. Natrium.

Zu der Zeit, als man noch nicht gelernt hatte, das Aluminium auf elektrochemischem Wege herzustellen, war man gezwungen, Aluminiumsalze nach dem Vorgange von Wöhler und H. St. Claire Deville mit metallischem Natrium zu verschmelzen, um metallisches Aluminium zu gewinnen. Die Selbstkosten des auf diese Weise hergestellten Aluminiums suchte man wenige Jahre vor Auffindung der erwähnten Verfahren dadurch herabzudrücken, daß man sich bemühte Natrium billig zu fabrizieren. Das ist gelungen, und wenn auch die Verwendung dieses Metalls in der Aluminiumindustrie von kurzer Dauer war, so hat doch der billige Preis des metallischen Natriums seine Verwendung in organisch-chemischen Betrieben ermöglicht.

Die Gewinnung des metallischen Natriums geschieht nach dem Verfahren von Castner elektrolytisch durch Zerlegung des geschmolzenen Ätznatrons in einem Tiegel aus Eisen, der gleichzeitig als Anode dient. Die Schmelzung wird durch die Stromwärme aufrecht erhalten, nachdem das Bad einmal von außen her erwärmt worden ist. Als Kathode dient ein von unten in das Schmelzgefäß eingeführter Eisenstab, der durch eingefrorenes Ätzalkali abgedichtet und gegen das Gefäß isoliert ist. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Natrium ab, an der Anode werden die Hydroxylionen des Ätznatrons entladen, so daß nach der Gleichung $2\text{OH} + 2\text{OH} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ dort Sauerstoff und Wasser gebildet wird. Das Wasser verteilt sich in der Schmelze und verursacht, daß das an der Kathode abgeschiedene Natrium teilweise wieder unter Rückwirkung von Ätznatron verbraucht wird, wobei H_2 entwickelt wird.



Um den Wasserstoff und das Natriummetall in die oberen Teile des Apparates zu führen und von dem Sauerstoff zu sondern, befindet sich

ein Drahtgewebe zwischen Kathode und Anode. Das Natrium wird oben mit Löffeln abgeschöpft.

O. Metall-Legierungen.

Die Metalle werden nur zum geringen Teil in reinem Zustande verbraucht; der überwiegende Teil wird mit anderen Metallen (oder Metalloiden) zu sogenannten Legierungen vereinigt, welche abweichende und für den Gebrauch oft wertvollere Eigenschaften besitzen. Wir sahen bereits oben, daß Gußeisen und schmiedbares Eisen Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff und anderen Elementen sind. An dieser Stelle sind die wichtigsten Legierungen der anderen Metalle zu besprechen.

Die Legierungen werden durch Zusammenschmelzen der verschiedenen Bestandteile hergestellt. Indes läßt sich nicht jedes Metall mit jedem anderen legieren; es ist vielmehr eine gewisse Löslichkeit des einen in dem anderen Metall erforderlich, und die beim Zusammenschmelzen erreichte Legierung darf nicht beim Erstarren sich „entmischen“, wenn das Produkt praktisch brauchbar sein soll. Besondere Schwierigkeiten entstehen, wenn hoch schmelzende mit niedrig schmelzenden Metallen legiert werden sollen. Man muß in dem Falle oft Zwischenlegierungen herstellen, welche bei mittlerem Schmelzpunkte die Einführung eines hoch schmelzenden Metalls in ein niedrig schmelzendes bei mäßig hoher Temperatur gestatten.

Die Legierung niedrig schmelzender Metalle kann häufig in eisernen Kesseln bewirkt werden. Höher schmelzende Metalle dagegen pflegt man in Graphittiegeln zu legieren; diese aus einem Gemenge von feuerfestem Ton, Quarz und Graphit bestehenden Tiegel widerstehen den höchsten in Betracht kommenden Temperaturen und ermöglichen als gute Wärmeleiter ein schnelles Einschmelzen. Die früher vielfach übliche Herstellung von Legierungen (z. B. Glockengut) im Herdflamofen kommt mehr und mehr ab, da die Qualität der Metalle durch die direkte Berührung mit der Flamme leidet und man neuerdings gelernt hat, Graphittiegel von großem Fassungsvermögen herzustellen.

Legierungen, deren Hauptbestandteil Kupfer ist.

Kupfer und Zinn bilden die wichtige, als Bronze bezeichnete Legierung, welche, schon im Altertum bekannt, wegen ihrer Härte und Gießbarkeit zu den verschiedensten Zwecken, insbesondere auch zur Herstellung von Waffen Anwendung fand. Da man auch Legierungen von Kupfer mit anderen Metallen als Bronzen bezeichnet, so muß man die Kupfer-Zinnlegierungen richtiger Zinnbronzen nennen. Bereits ein geringer Zinnzusatz macht das Kupfer leicht gießbar;

diese Legierungen werden geschmiedet und gewalzt. Bei einem Zinngehalt von 6% und mehr läßt die Härte diese Operationen nicht mehr zu. Derartige Zinnbronzen sind aber als Gußstücke für Maschinenteile geeignet und insbesondere bei 9—10% Zinn als Geschützmaterial (Österreich-Ungarn) wertvoll, indem diese Zinnbronze nicht nur hart, sondern auch zäh und relativ beständig gegen die Pulvergase ist. Die Fabrikation dieser Bronze bietet aber eine Schwierigkeit, welche in gleicher Weise bei fast allen anderen Kupferlegierungen auftritt. Das Kupfer absorbiert beim Schmelzen Sauerstoff (vergl. S. 105), und dadurch wird der Guß leicht blasig und weniger fest. Man muß deshalb ein Metalloid oder Metall zusetzen, welches desoxydierend wirkt, d. h. den Sauerstoff bindet. Zu diesem Zwecke benutzte man anfangs den Phosphor (als Phosphorkupfer oder Phosphorzinn) und bezeichnet solche mit Phosphor desoxydierte Bronzen als Phosphorbronzen. Da indes eine solche Bronze Phosphor nicht oder nur in Spuren enthalten darf, wenn sie nicht spröde und unbrauchbar werden soll, so ist es zweckmäßiger, leicht oxydierbare Metalle zuzusetzen. Unter diesen hat sich wohl am besten das Mangan bewährt, welches in Form von Mangankupfer oder Manganzinn eingeführt und auch in ziemlichem Überschuß zugesetzt werden darf, ohne daß die Qualität der Bronze leidet.

Diesen reinen Zinnbronzen, welche also neben Zinn nur die genannten desoxydierenden Zusätze enthalten, werden nun häufig noch andere Metalle, wie Zink und Blei, zugesetzt, teils um die Eigenschaften je nach dem Verwendungszweck zu modifizieren, teils um die Bronze billiger zu machen.

Kupfer und Zink werden in verschiedenen Verhältnissen miteinander legiert. Bei einem Zinkgehalt unter 18% ist die Farbe rötlich; man bezeichnet solche Legierungen als Rotguß oder Tombak. Die mehr Zink enthaltenden Legierungen haben eine gelbe Farbe und werden als Messing bezeichnet. Bei einem Zinkgehalt bis zu 35% lassen sich diese Legierungen nur bei gewöhnlicher Temperatur walzen und schmieden. Messing von 35—40% Zink dagegen läßt sich auch rotglühend walzen und schmieden. Da zudem solche Legierungen billiger sind als die zinkärmeren, so werden sie um so mehr bevorzugt, als bei sachgemäßer Herstellung auch die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Messings, sowohl in gegossenem als in geschmiedetem oder gewalztem Zustande, recht günstige sind. Die sachgemäße Herstellung verlangt aus den oben bereits erwähnten Gründen den Zusatz eines desoxydierend wirkenden Metalls; man verwendet dazu zuweilen Aluminium (Aluminiummessing), meist aber 30 prozentiges Mangankupfer (Manganmessing). Die unter dem Namen Deltametall, Duranametall, Vulkanbronze usw. im Handel befindlichen Legierungen sind in dieser Art hergestellte schmiedbare Messingarten.

Kupfer und Aluminium bilden bei einem bis zu 10% steigenden Aluminiumgehalt Legierungen, welche durch ihre goldglänzende Farbe und große Festigkeit ebenso wie durch ihre Schmiedbarkeit ausgezeichnet sind. Leider steht diesen Vorzügen die Schwierigkeit gegenüber, Aluminiumbronze dicht zu gießen.

Kupfer wird mit Nickel (25%) zu einer walzbaren, harten und gegen die Einwirkungen der Atmosphärien beständigen Legierung vereinigt, aus welcher vielfach, z. B. auch in Deutschland, die Scheidemünzen hergestellt werden. Die Farbe des Nickelkupfers wird noch mehr silberartig und andererseits der Preis des Materials ermäßigt, wenn man Zink zusetzt. Bei der Fabrikation dieses Neusilbers, welches 11—34% Nickel, 17—36% Zink und 48—64% Kupfer enthalten kann, ist der Zusatz desoxydierender Mittel (meist Mangan- kupfer) ganz besonders notwendig, wenn ein dichter Guß erzielt werden soll.

Kupfer und Mangan¹⁾ (durch Reduktion von Braunstein MnO_2 hergestellt) legiert man zu der mehrfach erwähnten, in der Regel aus 30% Mangan und 70% Kupfer bestehenden Legierung, welche als desoxydierendes Agens in der Metallgießerei Verwendung findet. Daneben haben auch manganärmere Legierungen, welche in gewalztem und geschmiedetem Zustande große Festigkeit besitzen und diese im Gegensatze zu anderen Bronzen auch bei erhöhter Temperatur beibehalten, unter dem Namen „reine Manganbronze“ Eingang gefunden. Eine von der Isabellenhütte in Dillenburg fabrizierte Legierung von Mangan, Nickel und Kupfer dient als elektrisches Normalwiderstandsmaterial, da der Widerstandsbetrag bei wechselnder Temperatur der gleiche bleibt. Die vom Verfasser dieses Buches aufgefundenen Legierungen von Mangankupfer mit Aluminium und einigen anderen Metallen haben die Eigenschaft, magnetisierbar zu sein, obschon sie aus unmagnetischen Metallen zusammengesetzt sind.

Goldlegierungen. Das reine Gold ist für die praktische Verwendung zu weich. Um seine Härte zu steigern, legiert man es für Münzzwecke mit Silber — die Goldmünzen enthalten 90% Gold —, für andere Zwecke mit Kupfer oder auch mit Silber und Kupfer. Während im letzteren Fall eine hellrote Farbe erzielt wird, ist kupferhaltiges Gold hochrot, silberhaltiges gelb. Auch Silber wird oft mit 10% und mehr Kupfer legiert, damit es im Gebrauch weniger abgenutzt wird. Von den Legierungen des Quecksilbers mit Edelmetallen (den Amalgamen) wurde schon S. 114 gesprochen. Andere Amalgame werden in der Zahnheilkunde benutzt. Besonders wichtig

1) vergl. Fr. Heusler. Über die neuere Entwicklung der Manganbronzeindustrie etc.; Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes 1903 S. 277.

ist das Zinnamalgam, welches den Belag der meisten Spiegel bildet. Bei der Spiegelfabrikation wird auf eine wagrechte Holzplatte ein Staniolblatt gelegt, auf welches alsdann Quecksilber gegossen wird; nunmehr schiebt man auf die blanke Metallfläche das Spiegelglas und läßt das überschüssige Quecksilber abtropfen.

Zinn-, Blei- und Zinklegierungen. Zinn und Blei lassen sich in allen Verhältnissen legieren. Eßgeschirre, welche von alters her aus bleihaltigem Zinn hergestellt werden, dürfen wegen der Giftigkeit des Bleis in Deutschland nicht mehr als 10% Blei erhalten. Das Material für Orgelpfeifen enthält bis zu 30% Blei, noch höheren Bleigehalt weisen Sargbeschläge, Spielwaren u. dergl. auf. Um derartige Legierungen härter zu machen, wird häufig etwas Antimon oder Kupfer zugesetzt.

Legierungen aus Zinn und Antimon (etwa im Verhältnis 9 : 1), meist mit einem geringen Kupfergehalt, werden unter dem Namen Britanniametall zur Herstellung von Kannen, Löffeln u. dergl. benutzt. Antimonreichere Zinnlegierungen werden in großem Umfang als Weißmetall zur Herstellung von Achslagern benutzt. Für ähnliche Zwecke werden auch Antimonblei (Hartblei) mit geringem Zinnzusatz sowie ähnliche zinkhaltige Legierungen verwendet. Antimonreicheres Blei, oft Zinn oder kleine Mengen Kupfer oder Wismut enthaltend, dient als Letternmetall. Ein geringer, 0,2—0,8% betragender Arsengehalt gibt dem Blei den Grad von Sprödigkeit, welcher zur Schrotfabrikation nötig ist. Man setzt hierbei meist dem geschmolzenen Blei Schwefelarsen zu; das Arsen wird unter Ausscheidung von Schwefelblei vom Blei aufgenommen.

Sehr eigentümliche Legierungen bilden die Metalle Wismut und Kadmium, indem sie den Schmelzpunkt von Zinnbleilegierungen außerordentlich stark herabsetzen. So schmilzt die Woodsche Legierung, bestehend aus 1 Teil Kadmium, 4 Teilen Wismut, 4 Teilen Zinn und 2 Teilen Blei, bereits wenig über 60°.

Auf der Herabsetzung des Schmelzpunktes, welche beim Legieren mehrerer Metalle in geeigneten Verhältnissen eintritt, beruht die Herstellung der Weich- oder Schnellote, welche meist aus Zinn (Schmelzpunkt 230°) und Blei (Schmelzpunkt 334°) bestehen, aber niedriger als Zinn zu schmelzen pflegen. Gegenstände etwa aus Messing, welche mit Weichlot gelötet sind, können daher nicht höher als etwa 180° erhitzt werden, ohne auseinander zu fallen. Als Hartlot benutzt man daher Legierungen, welche höher schmelzen, indes in jedem Falle niedriger als die zu verlötenden Metalle; sehr üblich sind für diese Zwecke zinkreiches Messing, Neusilber und Silber.

Oberflächenveredelung der Metalle und Legierungen.

Während das Gießen und Walzen der Metalle und Legierungen in das Gebiet der mechanischen Technologie gehören, ist an dieser Stelle noch der überwiegend chemischen Verfahren zu gedenken, welche der Oberflächenveredelung dienen. Man hat oft den Wunsch, ein Metall mit einem dünnen Überzug eines anderen zu überziehen, welches eine bestimmte Farbe hat oder den Einflüssen der Atmosphäre besser widersteht. In der Blechindustrie dient diesem Zwecke ein sehr wertvolles Verfahren, das Plattieren. So werden Eisenplatten mit dünnen Nickelplatten plattiert und zu Blechen ausgewalzt, welche wesentlich billiger als Nickelbleche doch als Ersatz für letztere in vielen Fällen dienen können. Die Vereinigung dieser Metalle, welche beide schweißbar sind, ist leicht verständlich, aber man plattiert in ähnlicher Weise Kupfer mit Silber oder Gold (leonische Drähte), Kupfer mit Aluminium usw. In anderen Fällen taucht man das eine schwer schmelzbare Metall in ein geschmolzenes Metallbad ein. So verzinnt man Kupferdrähte, indem man sie ein Zinnbad passieren läßt, während Eisenbleche durch Eintauchen in ein Zinn- oder Zinkbad verzinkt (Weißblech) oder verzinkt werden. Die Feuervergoldung bezw. Versilberung von Bronze und Messing wird ausgeführt, indem man auf die betreffenden gut gereinigten Objekte Gold- oder Silberamalgam mit Hilfe einer Quecksilbernitratlösung aufreibt und alsdann das Quecksilber verdampft.

Beim Eintauchen eines Metallgegenstandes in eine Salzlösung eines edleren Metalls wird vielfach das edlere Metall auf der Oberfläche des Gegenstands ausgeschieden, insbesondere, wenn man dabei noch die Lösung erhitzt (Ansieden). Auf solche Art werden Kupfergegenstände naß versilbert, Schreibfedern vergoldet. Derartige Metallüberzüge werden in größtem Umfang unter Benutzung des elektrischen Stromes hergestellt. Das Prinzip dieser galvanoplastischen Verfahren ist dasselbe, auf welchem z. B. die Niederschlagung des Kupfers auf einem als Kathode dienenden Kupferblech bei der elektrolytischen Kupferaffinierung beruht. Wenn man z. B. einen eisernen Gegenstand vernickeln will, so bildet derselbe die Kathode eines Bades, dessen Anode eine Nickelplatte und dessen Badflüssigkeit eine wässrige Lösung von Nickelammoniumsulfat ist. Ähnlich dienen zur Verkupferung, Versilberung und Vergoldung Bäder, welche Lösungen von Cyankalium und Cyankupfer, Cyansilber oder Cyangold enthalten. Auf diese Weise werden auch Klichees hergestellt. Von dem abzuformenden Gegenstand fertigt man zunächst einen Abdruck, die Matrize an, aus Guttapercha, Stearin oder paraffiniertem Gips, macht diese durch Einreiben mit Graphit elektrisch leitend und hängt sie dann als

Kathode in ein Bad. Man schlägt so z. B. eine gleichmäßig dicke Kupferschicht auf der Matrize nieder. Soll dieses „Galvano“ zur Herstellung zahlreicher Abdrücke dienen, so wird es auf galvanischem Wege verstäht d. h. mit einem Eisenüberzug versehen. Die Rückseite des Galvanos, von der Matrize getrennt wird verzinkt und dann mit Blei ausgegossen.

Es ist an dieser Stelle noch das Beizen zu erwähnen. Drähte und Bleche haben infolge des bei ihrer Fabrikation nötigen Ausglühens oft eine mißfarbene Oberfläche. Man beizt daher mit entsprechenden Säuren z. B. Eisen und Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure, Messing und andere Legierungen auch mit Salpetersäure. Was die Metallfärbungen anlangt, so kann hier nur das Brünieren des Eisens (z. B. der Gewehrläufe) erwähnt werden: erhitzt man Eisen unter bestimmten Bedingungen bei Luftzutritt, so bildet sich ein festhaftender Überzug von Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 welcher das Rosten des Eisens verhindert. Zu den Metallfärbungen gehört auch die Patina d. h. der grüne Überzug von basischem Kupfercarbonat, welchen kupferne Dachbekleidungen und Bronzestatuen im Laufe der Jahre anzunehmen pflegen.

Organisch-Chemische Technologie.

III. Chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte.

Die Möglichkeit des Betriebs industrieller Anlagen beruht auf der Erzeugung von Betriebskraft und von Wärme. Beide kann man durch Wasserkräfte und vermittels solcher betriebene elektrische Maschinen erzeugen. Wo aber Wasserkräfte fehlen, da ist man auf die Verbrennung von Brennstoffen angewiesen. Diese Verbrennungsvorgänge sind als chemisch-technische Prozesse von größter Wichtigkeit hier zu besprechen; aber außerdem werden eine ganze Reihe von Brennstoffen künstlich aus natürlich vorkommenden hergestellt und diese Fabrikationen, welche als Nebenprodukte die wichtigsten Rohstoffe der modernen organisch-chemischen Fabrikationszweige liefern, sind ebenfalls an dieser Stelle zu behandeln.

Die folgende Tabelle möge zunächst eine Übersicht über die natürlich vorkommenden und die industriell erzeugten Brennstoffe geben.

	Natürlich vorkommende Brennstoffe	Industriell erzeugte Brennstoffe	
		I. durch wesentlich mechanische Prozesse	II. durch wesentlich chemische Prozesse
1. feste Brennstoffe	Holz Torf Braunkohle Steinkohle	Naßpreßsteine Braunkohlenbriketts Steinkohlenbriketts	Holzkohle Torfkohle Braunkohlen- (Grude-)Koks Steinkohlen-Koks
2. flüssige Brennstoffe	Erdöl (Rüböl u. dergl.)	—	(Holzteer) (Torfteer) Braunkohlenteer Steinkohlenteer
3. gasförmige Brennstoffe	Erdgas	—	Leuchtgas Generatorgas (Hochofengas) Wassergas Wasserstoff

Im folgenden wird zunächst das Vorkommen der natürlichen beziehungsweise die industrielle Darstellung der künstlichen Brennstoffe und die chemische Zusammensetzung der Brennstoffe besprochen werden. Alsdann werden die verschiedenen Verwendungsformen der Brennstoffe (Feuerungsanlagen) abgehandelt werden. Unter den Brennstoffen nehmen eine besondere Stellung die flüssigen ein. Diese werden nur zum geringen Teil zur Wärmeerzeugung benutzt; dagegen dienen sie ihrerseits als Rohmaterial einerseits bei der Herstellung von Beleuchtungsmaterialien (Petroleum, Paraffin), andererseits bei der Herstellung der verschiedenen Destillationsprodukte des Holzteers und des Steinkohlenteers, auf deren weiterer Veredelung die Teerfarbenindustrie beruht. Die auf der weiteren Verarbeitung der flüssigen Brennstoffe beruhenden Industrien werden daher im Anschluß an die Brennstoffe besprochen werden.

A. Vorkommen und Herstellung der Brennstoffe.

1. In der Natur vorkommende feste Brennstoffe.

Die Tabelle auf Seite 135 gibt über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der natürlichen festen Brennstoffe eine Übersicht. Dazu ist zu bemerken, daß Holz, Torf und Braunkohlen in dem Zustand, wie sie gewonnen werden sehr viel Wasser enthalten. Läßt man diese Brennstoffe an der Luft austrocknen, so entweicht ein Teil dieser Feuchtigkeit; der Rest des Wassers kann durch Trocknen bei 100⁰ entfernt werden. Die Elementaranalysen sind mit bei 100⁰ getrockneten

Proben ausgeführt; bei der Berechnung des Kohlenstoff- Wasserstoff- und Sauerstoff- (inkl. Stickstoff)gehalts ist zuvor der Aschengehalt der Probe in Abzug gebracht, d. h. die unverbrennliche (anorganische) Substanz.

Das Holz hat unter den natürlich vorkommenden festen Brennstoffen den geringsten Kohlenstoff- und den höchsten Sauerstoffgehalt. Es besteht zum größten Teil aus Cellulose einer sauerstoffreichen nach der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ zusammengesetzten Substanz. Da die Cellulose ein wichtiges Rohmaterial der chemischen Industrie ist, so ist über dieselbe unten näheres nachzulesen. Das Wachstum eines Baumes erfolgt an der Peripherie, wo neue Zellen sich bilden. Diese peripheren Zellen sind reich an Zellsaft, so daß die aus Cellulose bestehenden Zellwände verhältnismäßig dünn sind. Je älter diese Zellen werden (also im Inneren des Baumes) desto zellsaftärmer sind dieselben, weil die Zellwand sich mit den sog. inkrustierenden Substanzen bekleidet. Die chemische Natur dieser Stoffe ist bisher noch nicht erkannt. Der Zellsaft enthält Eiweißstoffe, Glykoside, Alkaloide, ätherische Öle und Harze.

Die Heizkraft des Holzes beruht nicht nur auf der die Zellwände der Hölzer bildenden Cellulose und den die Cellulose inkrustierenden Substanzen, sondern auch auf den im Zellsaft vorhandenen organischen Substanzen. Da nun die letzteren in Wasser löslich sind, so haben geflößte Hölzer eine geringere Heizkraft als nicht geflößte.

Der Torf ist als ein Vermoderungsprodukt von Pflanzen, insbesondere von Sumpfpflanzen, zu betrachten. Torflager bildeten und bilden sich noch auf sumpfigem Gelände mit üppigem Pflanzenwuchs. Indem das Wasser den Zutritt der Luft zu den absterbenden Pflanzen verhinderte, konnten diese nicht in der Weise vollständig verwesen, wie wir dies in unseren Wäldern beobachten, sondern es verliefen andere chemische Prozesse, welche wie die Tabelle lehrt ein kohlenstoffreicheres und sauerstoffärmeres Produkt entstehen ließen.

Chemische Zusammensetzung der natürlich vorkommenden festen Brennstoffe.

	Asche	mittlere Elementar- zusammensetzung der trockenen aschefreien Substanz			Koks- aus- beute	Beschaffenheit der Koks
		Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauerstoff + Stick- stoff		
Holz, enthält 35– 52% u. lufttrocken 20% Wasser . . .	0.2–5% (im Mittel 0.8)	50	6	44	—	—

	Asche	mittlere Elementar- zusammensetzung der trockenen aschefreien Substanz			Koks- aus- beute	Beschaffenheit der Koks
		Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauerstoff + Stick- stoff		
Torf, sehr naß enthält lufttrocken 20 % Wasser	2–20 %	60	6	34	—	—
Braunkohlen, ent- halten 40–50 %, lufttrocken 20– 30 % Wasser	1–50 meist unter 10 %					
1. Lignit		60	5	35	—	—
2. erdige Braun- kohle		70	5	25	—	—
3. Pechkohle		75	5	20	—	—
Steinkohlen, ent- halten lufttrocken bis zu 6 % Wasser	1–14 %					
1. trockene oder Sandkohlen, langflammig		75–80	5.5–4.5	19.5–15	50–60%	pulverförmig oder höchstens gefrittet.
2. fette Gaskohlen, Sinterkohlen		80–85	5.8–5	14.2–10	60–68	geflossen aber sehraufgebläht.
3. fette Schmiede- kohlen, Back- kohlen		84–89	5–5.5	11–5.5	68–74	geflossen, mitteldicht.
4. Fettkohlen (Kokskohlen) kurzflammig		88–91	5.5–5.4	6.5–5.5	74–82	geflossen, sehr kompakt und wenig blasig.
5. magere Kohlen (Anthrazit) kurzflammig		90–93	4.5–4	5.5–3	82–90	gefrittet oder pulverförmig.

Das Wesen dieser Vermoderungsvorgänge ist unbekannt, sie erinnern aber an die Gärungsvorgänge und sind ohne Zweifel wie diese mit der Entwicklung von Kohlensäure verbunden gewesen. Der Torf wird durch Stechen oder mit Hilfe von Baggermaschinen gewonnen und durch Pressen veredelt.

Die Braunkohlen sind ebenfalls durch Vermoderung von Pflanzen und zwar meist hochstämmigen Pflanzen entstanden. Diese Pflanzen sind ohne Zweifel oft durch Flüsse, am Ufer von Seen oder Meeresteilen zusammengespült worden; doch beweist der Umstand, daß man in den zuweilen bis zu 40 m (vergl. Fig. 1 auf Seite 3) mächtigen Braunkohlenlagern aufrechtstehende Baumstämme findet, daß die

Wälder, welche zur Bildung der Braunkohlen Anlaß gaben, zuweilen auch an der Stelle der Braunkohlen sich befanden. Man unterscheidet 3 Arten von Braunkohlen, den als fossiles Holz zu bezeichnenden Lignit, die erdige Braunkohle und die Pechkohle. In der genannten Reihenfolge nimmt der Kohlenstoffgehalt zu, der Sauerstoffgehalt ab. Die Braunkohlen sind geologisch älter als der Torf, die Vermoderung ist weiter vorgeschritten. Die Pechkohlen nähern sich in Zusammensetzung und Aussehen gewissen Steinkohlensorten. Geologisch sind aber die Braunkohlen, als dem Tertiär angehörig, streng von den Steinkohlen zu unterscheiden, welche älteren Formationen angehören. Die Braunkohlen sind in Deutschland sehr verbreitet. Am wichtigsten sind die Lager der preußischen Provinz Sachsen, aber auch in der Provinz Brandenburg und am Niederrhein finden sich sehr bedeutende Vorkommen. Die Braunkohlen enthalten pflanzliche Harze (das sog. Bitumen). Dieses Bitumen kommt zum Erweichen, wenn die gepulverte und getrocknete Kohle in den Brikettpressen einem sehr starken Druck ausgesetzt wird. Infolgedessen wird die Kohle zu harten „Briketts“ zusammengepreßt; das Bitumen, welches beim Erkalten der Preßlinge wieder erstarrt, dient als Bindemittel. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die aus Steinkohlegruß hergestellten Briketts durch die Destillationsrückstände des Steinkohlenteers gebunden werden.

Die Steinkohlen kommen in denjenigen geologischen Formationen, welche älter sind als das Tertiär, in Flözen vor, deren Mächtigkeit ausnahmsweise bis auf 10 m steigt und deren mehrere übereinander zu liegen pflegen. Die Steinkohlen sind ebenfalls wesentlich pflanzlichen Ursprungs, wenn auch die Pflanzen in jenen geologisch so weit zurückliegenden Zeiten anderen Typen angehörten, als unsere heutigen. Neben den Vermoderungsvorgängen hat der Druck der auflagernden mächtigen Gebirgsschichten, noch gesteigert durch die mit der Gebirgsbildung verbundenen Faltungen, bei der Umwandlung dieser Pflanzen in die heutigen Steinkohlen mitgewirkt. Bei den Vermoderungsvorgängen hat sich nicht nur Kohlensäure, sondern auch reichlich Grubengas (CH_4) gebildet, welches beim Abbau der Steinkohlenlager denselben entströmt und mit Luft gemengt das explosive Gasgemisch bildet, welches unter dem Namen der schlagenden Wetter bekannt zu häufigen Unglücksfällen Anlaß gibt. Trotz ihrer schwarzen Farbe sind die Steinkohlen nicht etwa Kohlenstoff, sondern es sind Gemenge organischer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (sowie in geringerer Menge auch Stickstoff und Schwefel) bestehender Substanzen. Man unterscheidet nach dem verschiedenen Verhalten, welches die Steinkohlen beim Erhitzen unter Luftabschluß zeigen, 5 große

Klassen von Steinkohlen, über welche, nach dem steigenden Kohlenstoffgehalt geordnet, die Tabelle S. 135 eine Übersicht gibt. Die wasserstoffreichsten Kohlen sind die fetten Gaskohlen, sie enthalten das meiste „Bitumen“ schmelzen beim Erhitzen und geben dabei das höchste Ausbringen an Gas. Diese Kohlen werden daher zur Leuchtgasfabrikation benutzt. Dem hohen Gasausbringen steht aber eine relativ kleine Koksansbeute gegenüber und zu dem sind diese sog. „Gaskoks“ sehr aufgebläht und nicht fest genug, um etwa im Hochofen den Druck der Beschickungssäule aushalten zu können. Um harte Koks für metallurgische Zwecke zu erzeugen, benutzt man daher die kurzflammigen Fettkohlen (Kokskohlen), welche dichte Koks in großer Ausbeute ergeben. Die geologisch ältesten kohlenstoffreichsten Kohlen sind die Anthrazitkohlen, welche zur Zimmerheizung, in den Ländern aber, welche viel Anthrazit produzieren, auch für metallurgische Zwecke benutzt werden. Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie den verschiedenen Verwendungszwecken bestimmte Kohlensorten entsprechen. Es spielt dabei natürlich auch die Stückgröße eine Rolle, nach welcher die Kohlen bei der Aufbereitung sortiert werden.

Das wichtigste Steinkohlenbecken in Deutschland ist das nieder-rheinisch-westfälische, welches mehr als die Hälfte der deutschen Produktion hervorbringt. Es folgen das oberschlesische, das Pfälzer oder Saarbecken, das sächsische, niederschlesische oder Waldenburger und das Aachener Becken, welches letztere nach den neueren Aufschlüssen am Niederrhein mit dem westfälischen Becken zusammenzuhängen scheint. Neben Deutschland sind mit Steinkohlen besonders England und die Vereinigten Staaten gesegnet. Noch bedeutender ist indes der noch kaum ausgebeutete Reichtum Chinas an den schwarzen Diamanten. Das schnelle Ansteigen der Steinkohlen- (und Braunkohlen-) Förderung erhellt aus der folgenden Tabelle. In Millionen Tonnen betrug in Deutschland die

Steinkohlenproduktion.				Braunkohlenproduktion.			
1862	1882	1902	1903	1862	1882	1902	1903
16	52	107	116	5	13	43	46

Der Kohlenverbrauch in Deutschland betrug auf den Kopf der Bevölkerung

	1891	1900
Steinkohle	1354 kg	1756 kg
Braunkohle	554 „	845 „

Die Höhe der Kohlenförderung (Stein- und Braunkohlen zusammen) der ganzen Erde betrug

1850	68,7	Millionen Tonnen
1860	133,7	„ „
1870	214,1	„ „

1880	324,7	Millionen	Tonnen
1890	474,6	"	"
1902	804,1	"	"

Die Verteilung der letztgenannten Zahl auf die einzelnen Länder zeigt Fig. 36, während die Kurven Fig. 37 die Entwicklung der

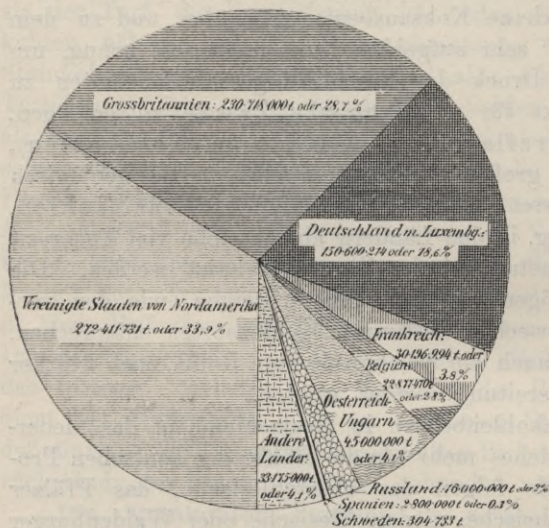


Fig. 36. Kohlenproduktion im Jahre 1902.

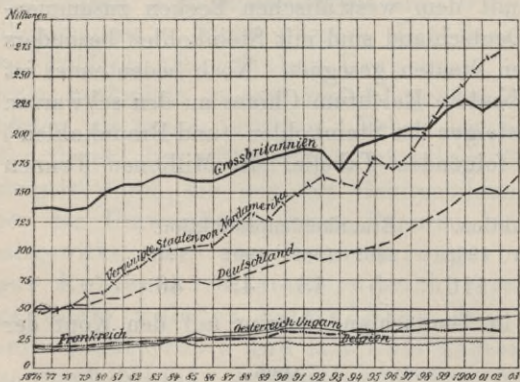


Fig. 37. Verhältnis der Kohlegewinnung in den wichtigsten Staaten seit dem Jahr 1876.

Kohlegewinnung in den letzten 25 Jahren erkennen läßt. Die Fig. 38 endlich zeigt die geographische Verteilung der zur Zeit bekannten Kohlenfelder.

Angesichts der ungeheuren Zunahme des Verbrauchs an Kohlen, welchen die lachenden Erben abgelaufener geologischer Zeiten sich erlauben, entsteht die Frage nach der Nachhaltigkeit der steigenden Produktion. Die aufgestellten Berechnungen ergeben, daß

England voraussichtlich in etwa 250 Jahren, Deutschland in einem um das Mehrfache größeren Zeitraum die zur Zeit bekannten Steinkohlenvorkommen abgebaut haben dürfte. Im Interesse der dauernden Erhaltung der europäischen Kultur muß daher einerseits eine umfassende Ausnutzung der Wasserkräfte, andererseits eine sorgsame wirtschaftliche Ausnutzung der vorhandenen Kohlenvorräte angestrebt werden, welche zur Zeit noch vielfach in unzweckmäßiger Weise ohne entsprechenden Nutzen vergeudet werden. Aus diesem Gesichtspunkte muß die Wertbestimmung der Brennstoffe hier be-

gründet werden, andererseits eine sorgsame wirtschaftliche Ausnutzung der vorhandenen Kohlenvorräte angestrebt werden, welche zur Zeit noch vielfach in unzweckmäßiger Weise ohne entsprechenden Nutzen vergeudet werden. Aus diesem Gesichtspunkte muß die Wertbestimmung der Brennstoffe hier be-

sprochen werden, obschon im übrigen die Wertbestimmung industrieller Rohstoffe als über den Rahmen dieses Buches hinausgehend nicht berücksichtigt wird. Es ist eine auch dem Laien geläufige Tatsache, daß gleiche Mengen verschiedener Brennstoffe bei der Verbrennung nicht dieselbe Wärmemenge erzeugen. Um diese Wärme quantitativ zu bestimmen und den Heizwert eines Brennstoffs zu messen, bedient man sich eines Kalorimeters. In eine kleine Stahlbombe bringt man eine kleine gewogene Menge des Brennstoffs und preßt alsdann in die Bombe Sauerstoffgas. Der Apparat wird nun in kaltes Wasser gestellt, dessen Temperatur und Menge man mißt. Nunmehr entzündet man auf elektrischem Wege den Brennstoff. Das Wasser wird durch die Verbrennung der Probe wärmer, und man kann ausrechnen, wieviel Kalorien bei der Verbrennung der betreffenden Probe erzeugt wurden. (Eine Kalorie ist diejenige

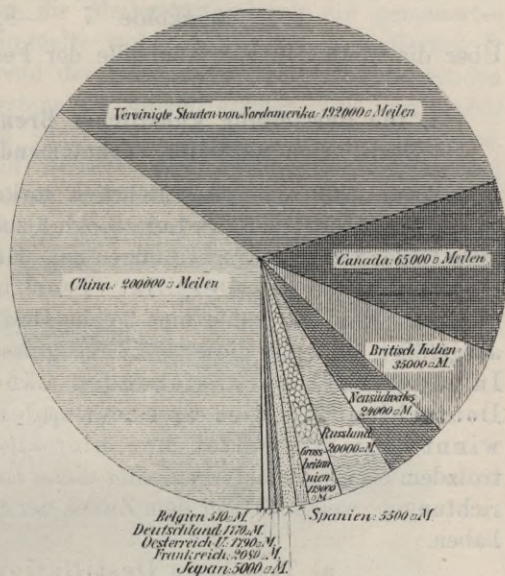


Fig. 38. Verteilung der bis jetzt bekannten Kohlenfelder der Welt.

Wärmemenge, deren man bedarf, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0 auf 1 Grad zu erwärmen.) Auf diese Weise findet man den Heizwert für lufttrockenes Holz zu 2400—4000 Kalorien

„ gedarrtes	„	4100	„
„ Steinkohlen	„	6500—8000	„

Braunkohlen haben einen Heizwert, welcher etwa ein Drittel von demjenigen der Steinkohlen beträgt. Natürlich ist der große Wassergehalt der rohen Braunkohlen sehr von Einfluß, so daß Braunkohlenbriketts einen erheblich höheren Heizwert besitzen. Die Heizwertbestimmung der Brennstoffe wird in rationell arbeitenden Großbetrieben regelmäßig ausgeführt, die größeren Handelslaboratorien führen dieselbe ebenfalls aus; sie bildet die Grundlage einer richtigen Verwertung der Brennstoffe und es wird daher hier und da bereits Kohle nach einem zu garantierenden minimalen Heizwert eingekauft. Ihr zur Seite steht in der Praxis der Verdampfungsversuch, welcher, kostspieliger und unsicherer, weniger dazu benutzt werden sollte, den Wert eines Brennstoffs als vielmehr die Güte und Brauchbarkeit einer Feuerungsanlage

zur Verwertung eines bestimmten Brennmaterials festzustellen. Bei einem Verdampfungsversuch wird festgestellt, wie viel Kilogramm Wasserdampf (von 100°) durch Verbrennung von 1 kg des betreffenden Brennstoffs tatsächlich erzeugt werden. Es liefert

1 kg Holz	ca. 3,6 kg Dampf
1 „ Braunkohle 2,25—3,9	„ „
1 „ Steinkohle 7 —8,5	„ „

Über die Methoden zur Kontrolle der Feuerungsanlagen vergl. unten.

2. Die Herstellung künstlicher Brennstoffe durch trockene Destillation natürlich vorkommender fester Brennstoffe.

Wenn man einen der natürlich vorkommenden festen Brennstoffe trocken destilliert, d. h. bei Luftabschluß zur Rotglut erhitzt, so treten in allen Fällen analoge Erscheinungen ein. Es entsteht ein brennbares Gas, ein flüssiges Destillat (Teer) und ein fester Rückstand (Koks). Man hat früher eine solche Destillation oft nur zu dem Zweck ausgeführt, um eines dieser drei Erzeugnisse (meist die Koks) zu erhalten. In industriell hoch stehenden Ländern, in erster Linie in Deutschland, ist dies ein überwundener Standpunkt. Stets gewinnt bzw. verwertet man hier alle drei Erzeugnisse. Aber trotzdem erheischt das Verständnis dieser Industrien die Kenntnis der Einrichtungen, welche früher dem Zweck der trockenen Destillation gedient haben.

a) Trockene Destillation des Holzes.

Die Holzkohle, der bei dieser Operation entstehende Destillationsrückstand, wurde früher ausschließlich in sogenannten Meilern gewonnen. Die Holz-

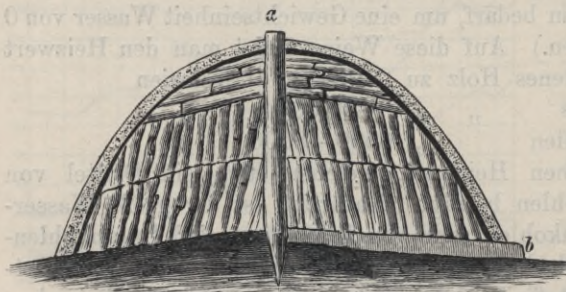


Fig. 39. Slawischer Meiler.

scheite wurden bei dem abgebildeten slawischen Meiler im Sinne der Fig. 39 um einen zentralen Pfahl, die Quandel *a*, aufgesetzt und dabei die Zündgasse *b* ausgespart. Nachdem das Ganze mit Lehm bedeckt war, wurde bei *b* angezündet. Da das Holz viel Wasser enthält, so verdampft in der ersten Periode des „Schwitzens“ Wasser, das sich auf der Lehmdecke zum Teil kondensiert. Es folgt die Periode des „Treibens“, wo aus der unteren Partie des Meilers helle Dämpfe austreten und die Lehmdecke angeklopft werden muß, um den Luftzutritt zu verringern.

Das Feuer wird durch die Zuglöcher so geleitet, daß es von oben nach unten und von innen nach außen geht. Das „Zubrennen“ ist beendigt, wenn der austretende Rauch hell und blau ist. Man läßt alsdann bei Luftabschluß erkalten. Das Wesen dieses Prozesses bestand darin, daß ein Teil des Holzes verbrannt wurde, um aus dem Rest desselben die zur Eisenerzeugung benötigte Holzkohle zu gewinnen. Man ersetzte später die Meilerstätte durch ein gemauertes Fundament (Fig. 40) und sammelte wohl auch in einer Vertiefung D desselben die flüssigen, während der Periode des Treibens auftretenden Destillationsprodukte, wenigstens zu einem kleinen Teil, an. Aber im Laufe der Zeit änderten sich die wirtschaftlichen Verhältnisse. Das Holz wurde seltener und teurer, die Roheisenerzeugung verließ mehr und mehr die Holzkohle, an deren Stelle die Steinkohlenkoks traten; auf der anderen Seite aber trat ein starker Bedarf an Essigsäure, Methylalkohol (Holzgeist) und Aceton ein, welche Produkte

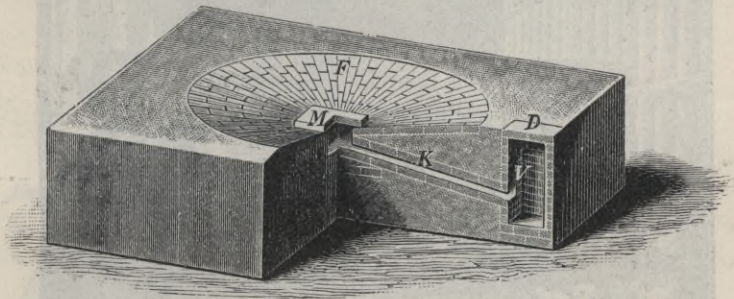


Fig. 40. Gemauerte Meilerstätte.

man aus dem flüssigen Destillat des Holzes, dem Holzteer zu isolieren gelernt hatte (vergl. unten). Die Gewinnung dieses Destillats wurde daher das Ziel der Holzverkohlungsindustrie, die Holzkohle wurde Nebenprodukt. Ohne auf die Einzelheiten eingehen zu können, möge nur bemerkt werden, daß man das Holz in liegenden eisernen Retorten zu verkohlen pflegt, welche von einer Steinkohlenfeuerung geheizt werden. An die Retorten schließt sich ein durch Wasser gekühltes Rohr an, und die in diesem Kühler kondensierten Destillate werden in einer Vorlage aufgefangen. Das nicht kondensierte brennbare Gas (Holzgas) hat einen ziemlich geringen Heizwert, welchen man nutzbar macht, indem man dasselbe unter den Retorten verbrennt. Die Ausbeute an Holzkohle beträgt 20—35 % des lufttrockenen Holzes; der Heizwert der Holzkohle beläuft sich auf 6000—6900 Kalorien.

Vereinzelt wird auch Torf der trockenen Destillation unterworfen. In großem Umfange ist dies bei gewissen harzreichen Braunkohlensorten der Fall; da aber die hierbei entfallenden Grudekoks nur Nebenprodukt und der Braunkohlenteer nur als Rohstoff zur Herstellung

des Paraffins und anderer Leuchtstoffe von Bedeutung ist, so wird die trockene Destillation der Braunkohlen im Zusammenhang mit der Erdölindustrie besprochen.

b) Trockene Destillation der Steinkohlen.

Wenn man Steinkohlen trocken destilliert, so wird neben einem flüssigen Destillat und einem brennbaren Gas (Leuchtgas) ein fester Rückstand (Koks) erhalten. Bereits oben wurde aber erwähnt, daß die verschiedenen Steinkohlensorten sich beim Erhitzen sehr verschieden verhalten, und gerade darauf beruht ja zum Teil die Einteilung der Steinkohlensorten (vergl. die Tabelle S. 135). Man destilliert Steinkohlen entweder um Leuchtgas oder um Koks für metallurgische Zwecke zu erhalten. Das Rohmaterial der ersteren Fabrikation sind die wasser-

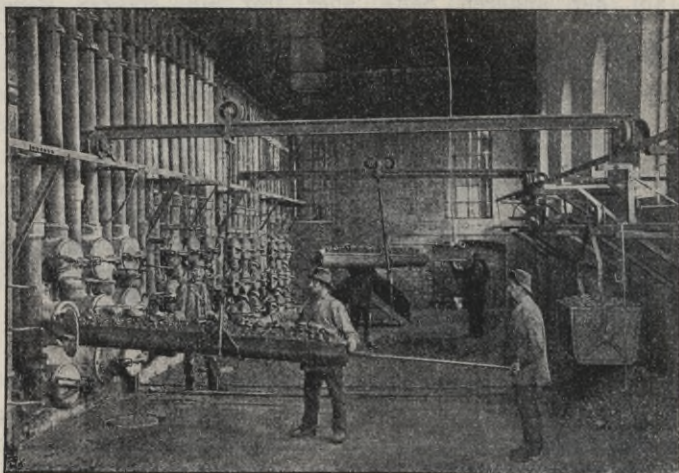


Fig. 41. Beschickung der Gasretorten (Berlin-Anhaltische Maschinenbau A. G.).

stoffreichen und deshalb viel Gas liefernden Gaskohlen, dasjenige der Kokerei sind die Kokskohlen, welche wie die Gaskohlen beim Erhitzen schmelzen, aber einen dichten Koks in guter Ausbeute liefern. Als Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation werden ebenfalls Koks (Gaskoks), aber in relativ geringer Menge und in blasigem Zustande, als Nebenprodukt der Koksgewinnung wird ebenfalls Gas gewonnen. Bei beiden Fabrikationen wird überdies als flüssiges Nebenprodukt der Steinkohlenteer sowie das ammoniakhaltige Gaswasser erhalten.

Leuchtgasfabrikation.

Die Destillation der Gaskohlen erfolgt aus Retorten von feuerfestem Ton, welche, in drei Etagen übereinander, in einem durch Gasfeuerung auf beginnende Weißglut erhitzten Ofen liegen; die Kohlen

werden mittels langer Schaufeln eingefüllt (Fig. 41), die Koks mittels Kratzeisen gezogen. In größeren Anlagen erfolgt die Heranschaffung der Kohlen und die Füllung und Entleerung der Retorten auf maschi-

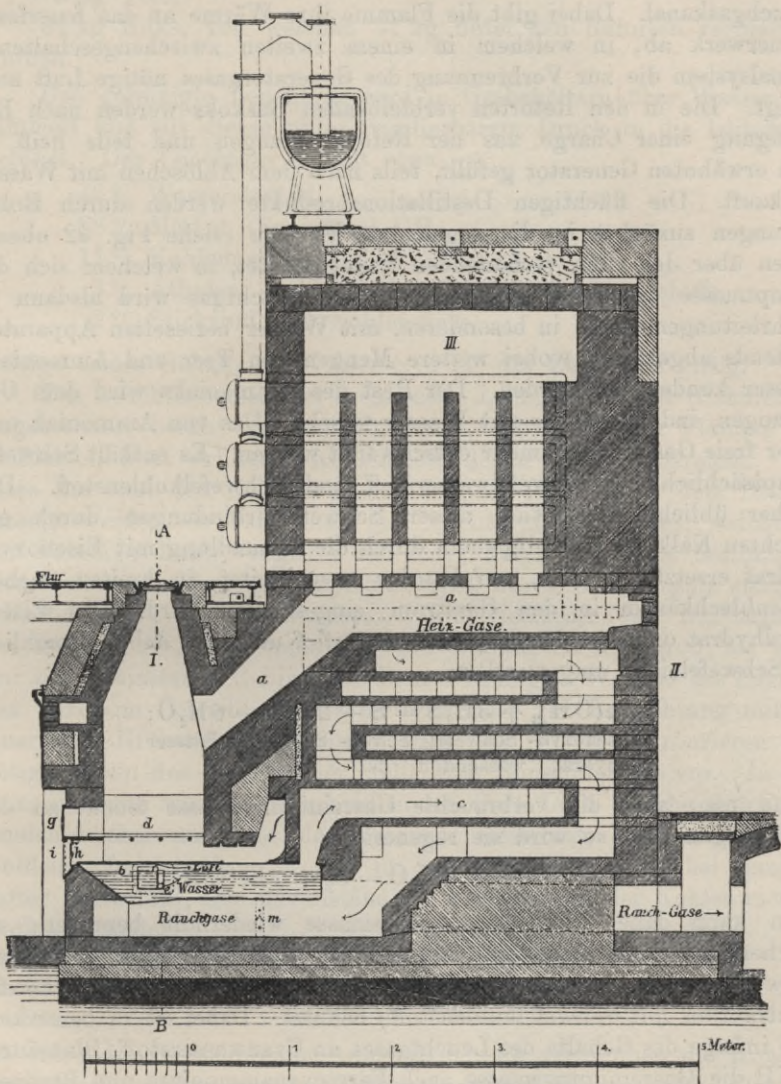
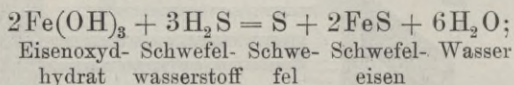


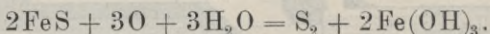
Fig. 42. Schilling'scher Retortenofen mit Generatorgasfeuerung.

nellem Wege. Die Fig. 42 zeigt die in Deutschland verbreitete Münchener Konstruktion (Schilling). Das zum Heizen dienende Gas (Generatorgas vergl. S. 152) wird aus den bei der Fabrikation des Leuchtgases als Nebenprodukt entstehenden Gaskoks in dem Generator I er-

zeugt, tritt noch heiß durch den Kanal *a* unter die Retorten und wird mit vorgewärmter Luft verbrannt. Die Flamme umspült die Retorten und fällt durch ein Kanalsystem in den zum Schornstein führenden Rauchgaskanal. Dabei gibt die Flamme ihre Wärme an das feuerfeste Mauerwerk ab, in welchem in einem zweiten zwischengeschalteten Kanalsystem die zur Verbrennung des Generatorgases nötige Luft aufsteigt. Die in den Retorten verbleibenden Gaskoks werden nach Beendigung einer Charge aus der Retorte gezogen und teils heiß in den erwähnten Generator gefüllt, teils nach dem Ablöschen mit Wasser verkauft. Die flüchtigen Destillationsprodukte werden durch Rohrleitungen zunächst in die sogenannte Vorlage (siehe Fig. 42 oben), einen über den Öfen verlaufenden Kanal geleitet, in welchem sich die Hauptmasse des Teers kondensiert. Das Leuchtgas wird alsdann in Rohrleitungen sowie in besonderen, mit Wasser berieselten Apparaten vollends abgekühlt, wobei weitere Mengen von Teer und Ammoniakwasser kondensiert werden. Der Rest des Ammoniaks wird dem Gas entzogen, indem man es mit Wasser wäscht. Das von Ammoniak und Teer freie Gas muß nunmehr entschwefelt werden. Es enthält Schwefel hauptsächlich als Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Die früher übliche Absorption dieser Schwefelverbindungen durch gelöschten Kalk ist fast allgemein durch die Behandlung mit Eisenoxydhydrat ersetzt, welches, auf Hürden ausgebreitet, in breiten flachen Eisenblechkästen in den Gasstrom eingeschaltet wird. Das Eisenoxydhydrat oxydiert den Schwefelwasserstoff und wird dabei allmählich in Schwefeleisen umgewandelt:



wenn man aber die verbrauchte Gasreinigungsmasse feucht an der Luft liegen läßt, so wird sie regeneriert:



Man kann daher die Gasreinigungsmasse wiederholt benutzen; sie reichert sich aber dabei mit Schwefel an und wird daher schließlich entweder zur Schwefelsäurefabrikation oder zur Gewinnung von Schwefel (Extraktion mit Schwefelkohlenstoff) benutzt. Dabei ist zu bemerken, daß infolge des Gehalts des Leuchtgases an Cyanwasserstoff (Blausäure) CNH die Gasreinigungsmasse auch Ferrocyanammonium und Berlinerblau enthält und auf Ferrocyankalium u. dergl. verarbeitet wird. Die Abscheidung dieser Ferrocyanverbindungen erfolgt indes neuerdings zweckmäßiger nach dem Buebschen Verfahren vor der Entschwefelung in einem besonderen Apparat, in welchem das Gas mit einer Eisensalzlösung gewaschen wird. Der dort abgeschiedene Schlamm unlöslicher Eisencyanalsäure wird in Filterpressen gesammelt.

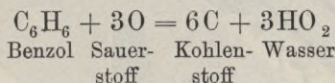
Aus 100 kg Kohlen erhält man etwa
 27 cbm Gas,
 5 kg Teer,
 64 kg Koks, von welchen 31 kg unter den Retorten verbraucht werden.

Das gereinigte Leuchtgas wird in Gasbehältern über Wasser gesammelt und aus diesen unter regulierbarem Druck in die Leitungen geführt. Das Leuchtgas enthält etwa

- 46 % Wasserstoff H_2
- 38 % Methan (Sumpfgas) CH_4
- 11 % Kohlenoxyd CO
- 3 % Äthylen, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe
- 2 % Stickstoff und Kohlensäure.

Infolge seines Gehalts an Kohlenoxyd ist das Leuchtgas giftig.

Das Leuchten einer frei brennenden Leuchtgasflamme (Schmetterlingsbrenner) beruht auf dem Umstande, daß die in der Flamme befindlichen, hoch erhitzten Kohlenstoffteilchen Licht ausstrahlen. Da diese nur von den Kohlenwasserstoffen, in erster Linie dem Benzol, erzeugt werden, so kann man die Leuchtkraft des Gases, welche in den Fabriken durch Vergleich mit einer Amylacetatlampe bestimmter Konstruktion fortlaufend festgestellt wird, durch Benzolzusatz steigern („Karburieren“ des Leuchtgases). Die Heizkraft des Leuchtgases, welches nur 2 % unverbrennbare Gase enthält, ist sehr groß; sie wird nur zum kleinsten Teil durch das Benzol bedingt. Wo also das Leuchtgas nur zum Betrieb von Gasmotoren oder zur Erleuchtung mittels Auerscher Glühstrümpfe benutzt wird, da ist ein Karburieren unnötig. Denn der Auerbrenner stellt eine Bunsenflamme vor. In der Bunsenflamme wird dem verbrennenden Gase Luft, welche durch die runden Löcher am Fuße des Brenners einströmt, beigemischt. Die Kohlenstoffausscheidung, welche im Schmetterlingsbrenner bei mangelhafter Luftzufuhr, also unvollständiger Verbrennung der Kohlenwasserstoffe stattfindet:



ist daher im Bunsenbrenner unmöglich. Es verbrennen die Kohlenwasserstoffe vollkommen zu Kohlensäure und Wasser. Die Flamme wird durch die beigemischte Luft entleuchtet und bedeutend heißer. Der in der Bunsenflamme hängende Glühstrumpf, dessen wirksamer Bestandteil ein Gemenge von Thoriumoxyd mit ca. 2 % Ceroxyd ist, wird daher so hoch erhitzt, daß diese Edelerden das bekannte helle Licht ausstrahlen. Da hiernach ein Karburieren des Gases in Zukunft mehr und mehr unnötig werden wird — denn die im Betriebe un-

ökonomischen Schmetterlingsbrenner werden durch die mit etwa dem halben Gaskonsum das Doppelte leistenden Auerbrenner mehr und mehr verdrängt —, so möge an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei der Erweiterung bestehender Leuchtgasanstalten eine Wassergasanlage (vergl. S. 153) infolge der geringeren Kapitalanlage und der geringeren Arbeiterzahl, welche deren Bedienung erfordert, in den meisten Fällen dem Neubau von Leuchtgasretorten nebst Zubehör vorzuziehen ist. Das Gemenge von Leuchtgas und Wassergas, welches man dann zu produzieren in der Lage ist, kann überdies nach dem Karburieren mit Benzol auch in Schmetterlingsbrennern Verwendung finden.

Kokerei.

Die historische Entwicklung dieses wichtigen Industriezweiges ist durch den Übergang von der Holzkohle zum Steinkohlenskoks

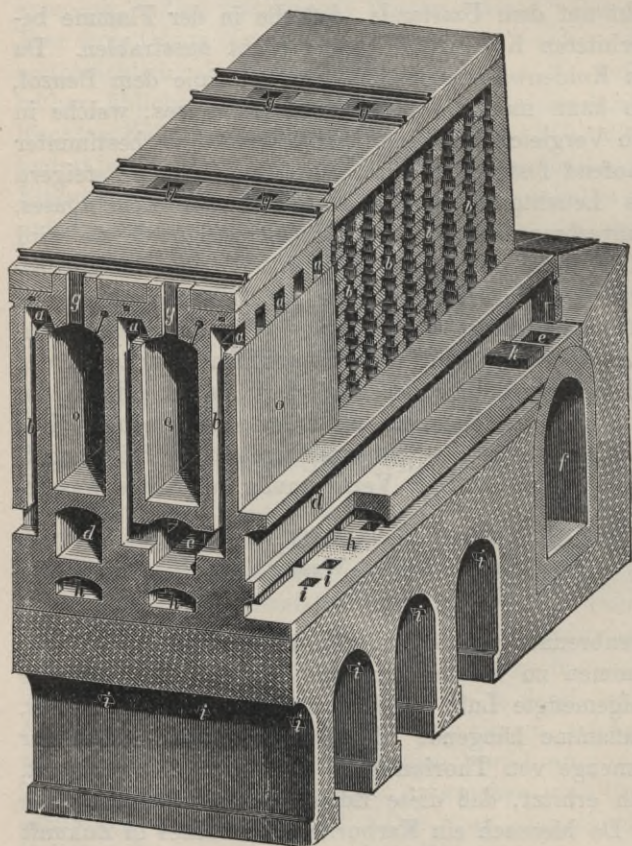


Fig. 43. Coppéescher Koksofen

wesentlich beeinflußt worden, welche sich infolge der steigenden Roheisenproduktion im Laufe des 19. Jahrhunderts in der Eisenindustrie und im Anschluß daran auch in den übrigen metallurgischen Betrieben vollzog. Aber nicht nur die Notwendigkeit der Massenfabrikation von Koks hat die Entwicklung dieser Industrie so bedeutungsvoll gemacht, sondern auch die Gewinnung der sogenannten Nebenprodukte, des Ammoniaks und

des Teers, sowie die rationelle Verwertung des Gases, welches bei der trockenen Destillation der Kokskohlen ebenfalls, wenn auch in geringerer Menge wie bei derjenigen der Gaskohlen entsteht. Die Kokerei hat also eine ähnliche Entwicklung durchgemacht wie die Holzverkohlung. Ohne irgend welche Nebenprodukte zu gewinnen verkokte man anfangs — und zwar begann die Herstellung von Steinkohlenkoks im Laufe des 18. Jahrhunderts — die Steinkohlen in Meilern, an deren Stelle dann die auch heutzutage noch viel benutzten Bienenkorbböfen traten. In beiden Fällen erfolgte die Verkokung bei Luftzutritt und es verbrannten nicht nur die Destillationsprodukte der verkokten Kohlen, sondern auch noch ein Teil der Kohlen selbst. Man erzielte daher nur eine Ausbeute an Koks von etwa 63 %. Der erste Fortschritt bestand darin, daß man in Öfen bei Luftabschluß zu verkoken und diese Öfen ausschließ-

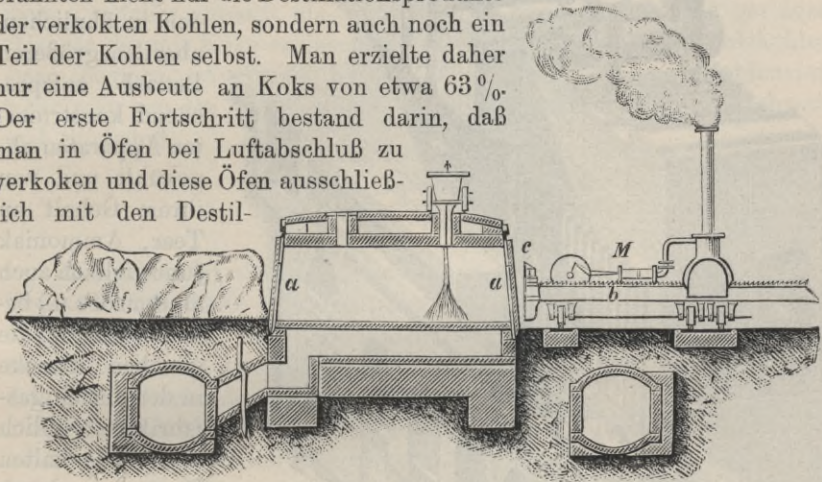


Fig. 44. Kokspresse.

laten der verkokten Kohlen zu heizen lernte. Die gebräuchlichste Konstruktion dieser Art ist der Coppéesche Koksofen. (Fig. 43.)

Die pulverförmigen Kokskohlen werden durch die Öffnungen g von oben in den länglichen Ofen eingeführt, dessen Wände aus feuerfestem Mauerwerk bestehen und der durch zwei Schamotttüren verschlossen ist. Die bei der Verkokung der Kohlen entstehenden flüchtigen Produkte treten oben bei a aus und werden durch zutretende Luft entzündet; die Flamme fällt durch die Kanäle b auf die Sohle der Öfen, welche in größerer Zahl zu einer Batterie vereinigt sind, bespült noch die Sohle und zieht dann zum Schornstein. Die fertigen Koks werden durch die Kokspresse (Fig. 44) aus dem geöffneten Ofen heraus gedrückt und mit Wasser gelöscht.

In diesen Öfen wird also nicht nur das Leuchtgas sondern auch der Teer (und das Ammoniak) und zwar noch heiß mit kalter oder nur schwach vorgewärmter Luft verbrannt. Wenn man nun in der Folge dazu überging, Teer und Ammoniak abzuschneiden und dann erst das Leuchtgas zur Heizung der Koksöfen zu benutzen, so mußte das

letztere natürlich außerhalb der Koksöfen abgekühlt werden. Trotzdem kann man durch Verbrennung dieses abgekühlten Gases noch die nötige Wärme erzeugen, wenn man die Fortschritte der Gasfeuerung benutzt, welche an den Namen Siemens geknüpft sind (vergl. unten). Bei den Ottoschen Koksöfen (Fig. 45) treten die flüchtigen Destillations-

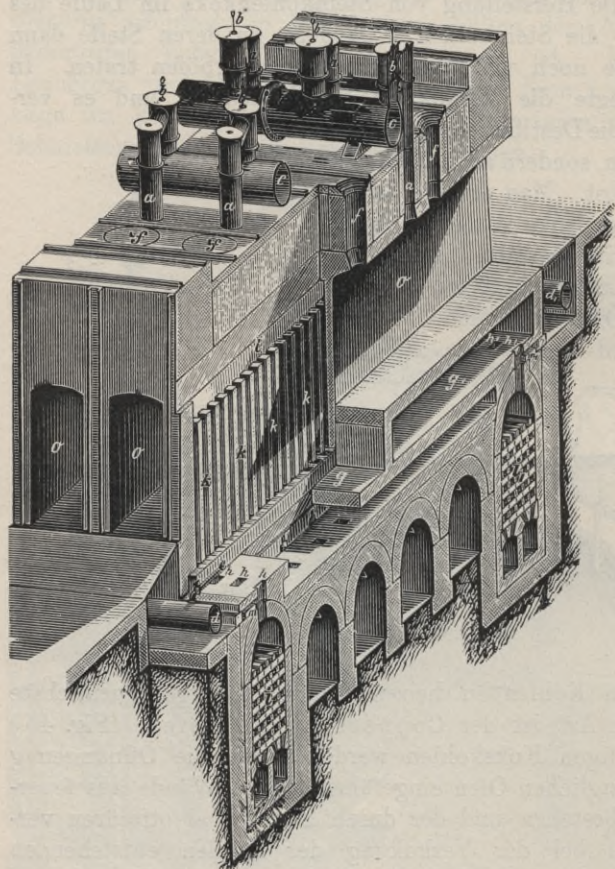


Fig. 45. Ottoscher Koksöfen.

produkte durch die Kanäle *a* aus, sammeln sich in größeren Rohrleitungen *c* und werden in ähnlichen, aber dem größeren Betrieb entsprechend konstruierten Apparaten abgekühlt und von ihrem Gehalt an Teer, Ammoniak (und vielfach auch an Benzol s. u.) befreit, wie sie für die gleichen Zwecke in den Leuchtgasfabriken üblich sind. Die kalten Gase werden durch die Rohrleitungen *d* bzw. *d*₁ den Öfen wieder zugeführt. Der bei *e* ausströmende Teil des Gases wird durch Luft, welche sich beim Durchströmen des Wärmespeichers *i* hoch erhitzt hat und durch die Schlitze *h* Zutritt, entzündet. Die Flamme schlägt durch das Kanalsystem *k*, welches die vordere Hälfte von zwei Ottoöfen trennt, nach oben und fällt in den entsprechenden Kanälen der hinteren Hälfte dieser Öfen wieder nach unten, um durch den Wärmespeicher *i*₁ zum Schornstein zu gelangen. Sie gibt also an diesen Wärmespeicher *i*₁ ihre Hitze ab. Ist nun der erste Wärmespeicher *i* erkaltet, so schaltet man den Gasstrom um; das Gas tritt durch *d*₁, die Luft durch den zuvor erhitzten Wärmespeicher *i*₁ zu; die Flamme erhitzt jetzt den ersten Wärmespeicher *i*, welcher erst wieder zum

Produkte durch die Kanäle *a* aus, sammeln sich in größeren Rohrleitungen *c* und werden in ähnlichen, aber dem größeren Betrieb entsprechend konstruierten Apparaten abgekühlt und von ihrem Gehalt an Teer, Ammoniak (und vielfach auch an Benzol s. u.) befreit, wie sie für die gleichen Zwecke in den Leuchtgasfabriken üblich sind. Die kalten Gase werden durch die Rohrleitungen *d* bzw. *d*₁ den Öfen wieder zugeführt. Der bei *e* ausströmende Teil des Gases wird durch Luft, welche sich beim Durchströmen des Wärmespeichers *i* hoch erhitzt hat und durch die Schlitze *h* Zutritt, entzündet. Die Flamme schlägt durch das Kanalsystem *k*, welches die vordere Hälfte von zwei Ottoöfen trennt, nach oben und fällt in den entsprechenden Kanälen der hinteren Hälfte dieser Öfen wieder nach unten, um durch den Wärmespeicher *i*₁ zum Schornstein zu gelangen. Sie gibt also an diesen Wärmespeicher *i*₁ ihre Hitze ab. Ist nun der erste Wärmespeicher *i* erkaltet, so schaltet man den Gasstrom um; das Gas tritt durch *d*₁, die Luft durch den zuvor erhitzten Wärmespeicher *i*₁ zu; die Flamme erhitzt jetzt den ersten Wärmespeicher *i*, welcher erst wieder zum

Luftvorwärmen dient, wenn i_1 kalt geworden ist. Die Konstruktion dieser Ottoschen Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte ist noch dadurch verbessert worden, daß man die Gase in großen Bunsenbrennern verbrennt. Manche Kohlen geben mehr Gas, als zur Heizung der Koksöfen nötig ist.¹⁾ Auch ist zu bemerken, daß die heißen die Wärmespeicher verlassenden Rauchgase noch Dampfkessel heizen, bevor sie zum Schornstein ziehen.

Die Steinkohlenkoks enthalten natürlich die ganzen anorganischen Bestandteile der Koks kohlen; bei gutem Koks darf indes der Aschegehalt 8% nicht erreichen; bemerkenswert ist der Schwefelgehalt der Koks, welcher zumeist als Schwefeleisen darin ist und die geringere Qualität des mit Koks erblasenen Roheisens gegenüber dem Holzkohlen-eisen bedingt. Auch die Koks sind noch nicht reiner Kohlenstoff; wenn man von der Asche absieht, so enthalten dieselben neben Schwefel und Stickstoff,

91—98	%	Kohlenstoff
0,2—2	%	Wasserstoff
0 —8	%	Sauerstoff.

Der Heizwert der Koks beträgt ca. 8000 Kalorien, während die Holzkohle nur 6000—6900 Wärmeinheiten liefert. Eine sehr wesentliche Eigenschaft der Steinkohlenkoks ist ihre Härte und Druckfestigkeit, welche es ermöglicht hat die Höhe der Hochöfen gegenüber den alten Holzkohlenöfen wesentlich zu steigern.

Deutschland produziert jährlich 10 bis 13 Millionen Tonnen Koks.

Als Nebenbetriebe der Kokerei sind noch die Verarbeitung des wässerigen Destillats der Steinkohlen auf schwefelsaures Ammoniak und die Abscheidung des Benzols aus den Koksofengasen zu besprechen. Das Gaswasser enthält neben freiem Ammoniak auch Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Chlorammonium NH_4Cl , sowie in geringerer Menge Cyanammonium $\text{CN} \cdot \text{NH}_4$ und Schwefelcyanammonium $\text{CNS} \cdot \text{NH}_4$. Durch Erhitzen unter Mitwirkung von Kalkmilch treibt man das Ammoniak aus dem Gaswasser aus und fängt es in verdünnter Schwefelsäure auf. Die Operation muß, um bei dem relativ kleinen Ammoniakgehalt des Gaswassers nicht zu kostspielig zu werden, kontinuierlich verlaufen, wie dies z. B. bei Benutzung der Feldmannschen Apparate (Fig. 46) der Fall ist.

Das Gaswasser fließt aus dem Behälter a durch den Druckregler b und den Vorwärmer J in die obere Etage des Kolonnenapparats A, welcher durch die bei h einströmenden Wasser- und Ammoniakdämpfe geheizt wird. In A verflüchtigt sich Ammoniumcarbonat und Schwefel-

1) In den Kohlenrevieren werden diese Gase zum Teil schon als Leuchtgas an benachbarte Städte abgegeben. Auch elektrische Kraftzentralen lassen sich auf Koksofengase, welche man in Gasmotoren verbrennt, basieren.

ammonium; die übrigen Ammoniaksalze werden in dem unteren Teil B des Kolonnenapparats durch Kalkmilch zersetzt, welche von Zeit zu Zeit aus dem Behälter H in B eingepumpt wird. Die in B befindliche noch ammoniakhaltige Flüssigkeit fließt in einen zweiten Kolonnenapparat D, in welchem ihr Wasserdampf aus g entgegenströmt und alles Ammoniak verdampft. Diese Ammoniakdämpfe gehen durch h und A zu dem Absorptionsgefäß E, in welchem unter starker Erhitzung schwefelsaures Ammoniak $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sich als sandiges Kristallpulver ausscheidet. Dieses Salz findet zum Teil direkt als Düngemittel, zum Teil zur Herstellung von Chlorammonium NH_4Cl (Salmiak) und wässrigem Ammoniak (Salmiakgeist) Verwendung.

Es sei darauf hingewiesen, daß dort, wo Steinkohlen (Anthrazite) zur Roheisenerzeugung dienen, wie z. B. in Schottland in ähnlicher

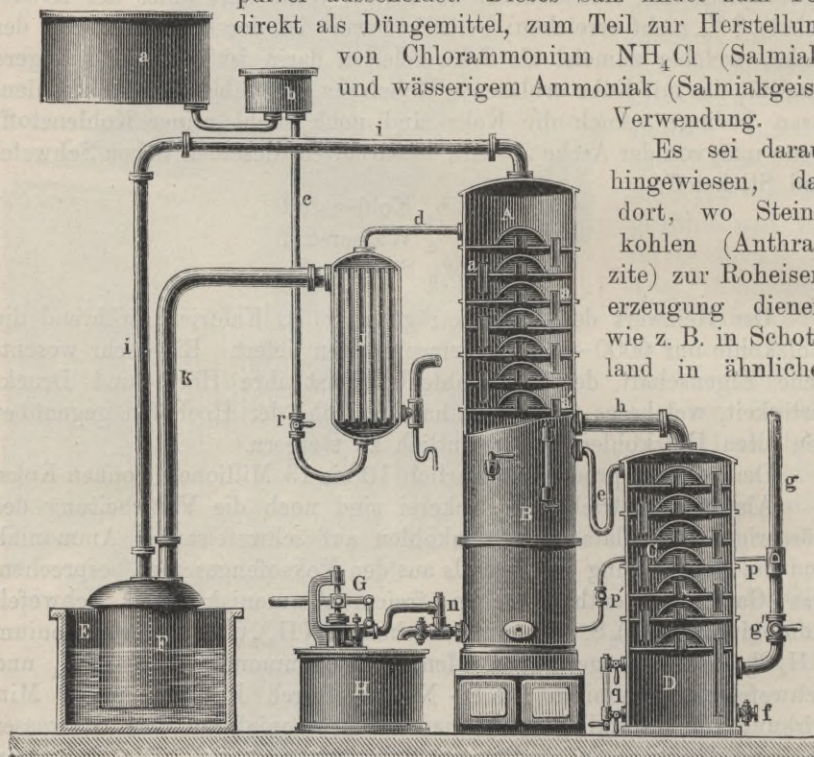


Fig. 46. Feldmannscher Apparat zur Ammoniakgewinnung.

Weise schwefelsaures Ammoniak (und Teer) als Nebenprodukt des Hochofenbetriebs gewonnen wird. Eine weitere Quelle für Ammoniak sind die bituminösen Schiefer Schottlands (vergl. unten).

Die in der deutschen Ammoniakverkaufsvereinigung G. m. b. H. in Bochum vereinigten Werke produzierten im Jahre 1903 bereits 65000 t Ammoniumsulfat und hatten aus Neuanlagen für das folgende Jahr, vollen Betrieb der Koksöfen vorausgesetzt, eine Produktionszunahme von 20000 t zu erwarten. Die Gesamtproduktion an schwefelsaurem Ammoniak schätzt die genannte Firma

	1902	1903
für Deutschland auf	135 000 t	140 000 t
„ England auf	220 000 „	234 000 „
„ Frankreich auf	40 000 „	55 000 „
„ Belgien, Holland usw. auf	35 000 „	38 000 „
„ Österreich, Rußland, Spanien usw. auf	45 000 „	45 000 „
„ die Vereinigten Staaten auf	65 000 „	70 000 „

Nach Angaben von Bradbury & Hirsch in Liverpool stellte sich die britische Produktion von schwefelsaurem Ammoniak in den letzten 6 Jahren, wie folgt:

	t		t
1898	196 000	1901	217 000
1899	205 000	1902	229 000
1900	213 000	1903	234 000.

Von der Gesamtmenge des Jahres 1903 wurden 154 500 t in England, 77 000 t in Schottland und 2500 t in Irland gewonnen.

Die einzelnen Produktionsanstalten stellten in den letzten drei Jahren folgende Mengen her:

	1901	1902	1903
	Menge in t		
Gasanstalten	143 000	150 000	152 000
Eisenwerke	16 500	18 500	18 000
Schiefergaswerke	40 000	37 000	37 500
Kokswerke, Generatorgaswerke	18 000	23 500	26 500
Zusammen:	217 500	229 000	234 000.

Die Ausfuhr von Ammoniumsulfat aus Großbritannien gestaltete sich in den Jahren 1901 bis 1903 folgendermaßen:

Nach	1901	1902	1903
	Menge in t		
Spanien	36 924	40 305	43 568
Deutschland	33 716	33 136	27 274
Java	14 168	15 450	19 280
Frankreich	6 711	12 580	9 546
Verein. Staaten von Amerika	10 632	10 084	8 398
Insgesamt einschl. der übrigen Länder	150 203	162 754	162 217.

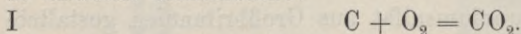
Neben Ammoniak enthalten, wie bereits aus dem Kapitel Leuchtgas erhellt, die Koksofengase nach der Kondensation des Teers noch Benzol. Das Benzol ist zwar eine erst bei 80° siedende Flüssigkeit, kann aber durch einfache Kondensation aus dem Gas nur durch sehr starke Abkühlung abgeschieden werden. Zur Benzolgewinnung benutzt man daher den Umstand, daß das Benzol von den höher siedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers leicht gelöst wird. Man

leitet die von ihrem Ammoniakgehalt befreiten Gase in einen Kolonnenapparat, welcher mit Glocken ähnlich dem unten abgebildeten zur Destillation des Benzols benutzten Fraktionierapparat versehen ist. Dieser Apparat wird von oben mit den um ca. 160—250° siedenden Ölen berieselt, welche in den Teerdestillationen als Abfallprodukt der Karbolsäure- und Naphtalinfabrikation entfallen. Aus der Kolonne tritt also oben benzolfreies Gas aus, das zu den Koksöfen geht, während unten benzolhaltiges Waschöl abfließt. Das letztere wird in den erwähnten Fraktionierapparaten destilliert, wobei Rohbenzol (vergl. unten) übergeht, während das zurückbleibende Öl zum Auswaschen des Benzols von neuem benutzt werden kann.

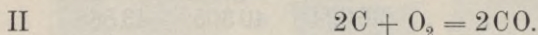
Während die Aufnahmefähigkeit des Markts für Ammoniak eine vorläufig unbegrenzte ist, gilt das gleiche nicht für das Benzol. Solange der Teerfarbenfabrikation nur das aus dem Teer der Leuchtgasanstalten erhältliche Benzol zur Verfügung stand, schienen der Entwicklung dieser Industrie durch die beschränkte Menge des verfügbaren Benzols zeitweise enge Grenzen gezogen zu sein. Heute wird erheblich mehr Benzol in Deutschland produziert, als die hochentwickelte Teerfarbenfabrikation verwenden kann. Der Überschuß wird zum Karburieren des Leuchtgases, zur Erhöhung des Heizwertes des Spiritus (vergl. unten) und zum Motorenbetrieb benutzt.

3. Generatorgas und Wassergas.

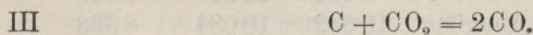
Wenn man Kohlenstoff mit überschüssigem Sauerstoff verbrennt, so entsteht Kohlensäure:



Bei unvollständiger Verbrennung kann man aber den Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennen, einem seinerseits noch brennbaren Gas:



Kohlenoxyd bildet sich auch, wenn Kohlensäuregas über hoch erhitzten Kohlenstoff geleitet wird.



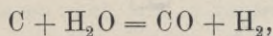
Auf diesen Vorgängen beruht die Bildung des Generatorgases, sofern dasselbe aus Koks hergestellt wird, wie dies in den Leuchtgasanstalten zu geschehen pflegt (vergl. S. 143). Meist wird aber das Generatorgas aus Steinkohlen erzeugt und dann mischt sich das bei der trockenen Destillation derselben entstehende Leuchtgas dem bei der unvollständigen Verbrennung der intermediär gebildeten Koks entstehenden Koks-generatorgas bei. In dem Schachtofen, in welchem aus Steinkohlen (oder Braunkohlen) Generatorgas gewonnen wird, hat man 3 Zonen zu unterscheiden. In der oberen Zone c werden die durch den Füll-

trichter d zugeführten Kohlen trocken destilliert, das Gas entweicht durch die Gasleitung e. Die in c entstehenden Koks werden in der unteren Zone a durch Luft, welche durch den Rost eingeblasen oder eingesaugt wird unvollständig, d. h. zu einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure verbrannt. Die Kohlensäure wird aber in der mittleren Zone b durch glühenden Koks zu Kohlenoxyd reduziert, welches durch den Stickstoff der Luft verdünnt gemeinsam mit dem Leuchtgas bei e austritt. Aus diesem Generatorgas scheidet sich also, wenn man es vor der Verwendung erkalten läßt, Teer und Ammoniakwasser ab. Vielfach z. B. beim Gasmotorenbetrieb verbrennt man aber unmittelbar die heißen Gase, der Teer wird also mit verbrannt. Das aus Steinkohlen erhältliche Generatorgas pflegt neben Stickstoff und etwas Kohlensäure 23—26 % Kohlenoxyd und 5—13 % Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe im Mittel also 33 % brennbare Gase zu enthalten.

Es ist bemerkenswert, daß bei größeren (täglich 40 Tonnen Steinkohlen und mehr verarbeitenden) Generatorgasanlagen es sich nach einem von Duff angegebenen und in verschiedenen großen englischen Werken erprobten Verfahren lohnt, aus dem Generatorgas das Ammoniak als Sulfat abzuscheiden, bevor man das Gas zum Motorenbetrieb oder zur Wärmeerzeugung benutzt.

Eine Art Generatorgas ist auch das Hochofengichtgas (vergl. S. 88), welches 20 und mehr Prozent Kohlenoxyd, daneben aber auch etwas Wasserstoff und bei Verhüttung von Anthrazitkohlen an Stelle von Koks auch Kohlenwasserstoffe enthält.

Das Wassergas entsteht, wenn man Wasserdampf über glühende Koks leitet nach der Gleichung



es ist also ein Gemenge gleicher Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff, demnach frei von Stickstoff. Der Heizwert des Wassergases ist daher ein sehr viel größerer als der des Generatorgases. Während aber die Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd unter Wärmeentwicklung verläuft, wird bei dem Prozeß der Wassergasbildung Wärme verbraucht. Die glühenden Koks, über welche man Wasserdampf leitet, werden also bei der Wassergaserzeugung nach wenigen Minuten so stark abgekühlt, daß kein Wassergas mehr entsteht. Man muß also die Koks wieder erhitzen und das geschieht in der Art, daß man Luft über die Koks leitet („heiß bläst“) und Koks-Generatorgas gewinnt. Um 1 cbm Wassergas herzustellen, muß man 3—5 cbm Generatorgas

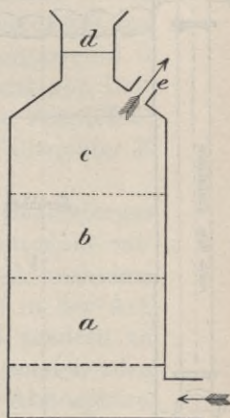


Fig. 47.
Schematische Darstellung eines Schachtofens für Generatorgas.

erzeugen. Man kann das Wassergas auch aus Anthrazit gewinnen, dagegen sind gewöhnliche backende Steinkohlen unbrauchbar.

Die Luft wird in den mit Koks gefüllten Generator A (Fig. 48) von unten durch die Rohrleitung x eingeblasen; das entstehende Generatorgas entweicht durch B in die Rohrleitung Z. Ist die erforderliche hohe Temperatur erreicht, so wird das Ventil G und gleichzeitig automatisch die Windleitung geschlossen. Der Wasserdampf tritt nunmehr bei D ein und durchströmt die glühende Kokssäule von oben nach unten. Das Wassergas geht durch g in den Skrubber V, in welchem durch herabrieselndes Wasser der Flugstaub niedergeschlagen wird. Nach einigen Minuten muß wieder heiß geblasen werden, zu welchem Zweck gleichzeitig die Gasleitung g und die Zufuhr von Wasserdampf geschlossen und dafür die Windleitung und das Generatorgasventil G geöffnet werden. Es ist durch die Konstruktion der Zutritt von Luft zum Generator, welcher Gasexplosionen veranlassen würde, vermieden; daher erfolgt auch das Nachfüllen von Koks aus dem Fülltrichter E durch Öffnen von e_2 , während e_1 verschlossen ist.

Da man in vielen Fällen für die großen Mengen Generatorgas die bei dem beschriebenen Wassergasverfahren als Nebenprodukt entstehen, keine Verwertung hat, so baut man neuerdings z. B. nach dem System Dellwik-Fleischer (Fig. 49) die Wassergasanlagen in der Art, daß beim Heißblasen die Koks nicht zu Kohlenoxyd sondern zu Kohlensäure verbrannt werden. Die beim Heißblasen entstehenden Gase entweichen demnach bei b durch einen Schlot in die Atmosphäre. Das Heißblasen ist in kürzerer Zeit beendigt und die Ausbeute an Wassergas aus einem Kilogramm (aschefreie) Kohle steigt auf 2,2 bis 2,4 cbm, fast das doppelte des bei dem erstbeschriebenen Verfahren erzeugten Wassergases. Der Wasserdampf wird beim Gasmachen abwechselnd von unten nach oben bzw. von oben nach unten geleitet, um einen gleichmäßigen Betrieb zu haben.

Wo man nicht reines Wassergas gebraucht, benutzt man solche Dellwik-Fleischer Generatoren auch, um in kontinuierlichem Betrieb ein Mischgas d. h. ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas herzustellen (sog. $\frac{3}{4}$ Wassergas), welches z. B. zum Motorenbetrieb dienen kann.

Das Wassergas, dessen Heizwert denjenigen des Generatorgases um das 2,2fache übertrifft, dient u. a. zum Schweißen des Eisens; neuerdings werden in steigendem Umfang Wassergasanlagen als Reserve für die Leuchtgasanstalten gebaut. Auch beim Glasschmelzen, beim Brennen des Cements in rotierenden Öfen, für Zwecke der chemischen Industrie beginnt das Wassergas sich einzubürgern.

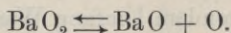
Es erübrigt noch den Heizwert der verschiedenen gasförmigen Brennstoffe anzuführen; die folgende Tabelle gibt überdies die Zahl der Kubikmeter Gas, welche aus einem Kilogramm der gleichen Kohle erhalten werden, an.

	Leuchtgas	Generatorgas		Wassergasprozeß aus Koks	
		aus Kohle	aus Koks	Generatorgas	Wassergas
Brennwert von 1 cbm Gas in Kalorien	5300	1050	950	950	2630
1 kg Kohle gibt cbm Gas	0.3	4.52	5.0	3.13	1.13
Prozent Ausnutzung des Brennwertes von Kohle bezw. Koks	20 ¹⁾	60	68	42	42
				84	

4. Wasserstoff und Sauerstoff.

Als gasförmiger Brennstoff ist noch der Wasserstoff zu nennen. Wo dieses Gas, wie z. B. in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken zum Löten des Bleis benutzt wird, stellt man es wohl aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, also ebenso wie im Laboratorium dar. Bequemer ist die Verwendung des in Stahlflaschen komprimierten Wasserstoffs, welcher bei der Elektrolyse des Kochsalzes bezw. Chlorkaliums als Nebenprodukt erhalten und vornehmlich zum Füllen von Luftballons (an Stelle des früher üblichen, aber weniger leichten Leuchtgases) benutzt wird. Man hat sich bemüht den Wasserstoff im Großen billiger zu erzeugen, da der hohe Heizwert dieses Gases seine Verwendung für manche metallurgischen Zwecke empfehlen würde. Indes sind diese Bestrebungen bisher ohne Erfolg geblieben. Man kann aber den Zweck, höhere Temperaturen zu erzielen auch dadurch erreichen, daß man an Stelle der Luft reinen Sauerstoff oder sauerstoffreichere Luft zur Verbrennung der Brennstoffe benutzt.

Da in diesem Sinne auch der Sauerstoff als gasförmiger Brennstoff zu betrachten ist, so ist hier der Ort seine industrielle Gewinnung zu besprechen. Der in den bekannten Stahlbomben in den Handel kommende komprimierte Sauerstoff wird aus der atmosphärischen Luft gewonnen, deren Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 600° sich mit Bariumoxyd BaO (vergl. unten) zu Bariumsuperoxyd BaO₂ verbindet. Diese Verbindung zersetzt sich bei etwa 850° in Sauerstoff und Bariumoxyd:



Der gleiche Kreisprozeß kann auch noch einfacher bei einer konstanten mittleren Temperatur von etwa 700° vor sich gehen; man läßt zunächst unter einem Überdruck von etwa $\frac{3}{4}$ Atmosphären Luft auf Bariumoxyd einwirken, wobei sich das Superoxyd bildet. Nunmehr wird

1) Daneben werden Teer, Koks und Ammoniak erhalten.

höheren Siedepunktes des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff beim Verdunsten eine sauerstoffreichere Luft (ca. 50 % Sauerstoff gegenüber 20 % Sauerstoff in der Luft) herzustellen erlaubt. Ein solches Gas erlaubt hohe Temperaturen zu erzeugen. Wenn auch dieses Verfahren noch keine praktische Anwendung zu finden scheint, so ist es doch recht wohl möglich, daß es unter besonderen Verhältnissen in Zukunft verwertet werden wird.

B. Die industriellen Feuerungsanlagen.

Um die chemischen Vorgänge, welche bei der Verbrennung der Brennstoffe in den Feuerungsanlagen in Betracht kommen, zu verstehen, ist es notwendig von der Betrachtung eines ganz einfachen Falles auszugehen. Es wird angenommen, daß in der Feuerungsanlage A reiner Kohlenstoff, welcher in Stückform auf dem Rost liegt, verbrannt wird; nachdem der Kohlenstoff

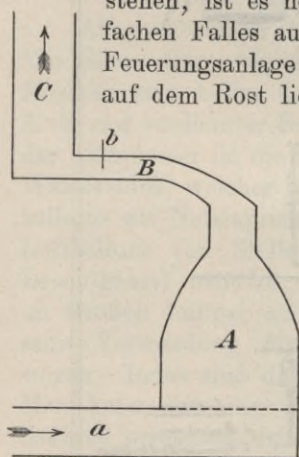


Fig. 50.

Schema einer Feuerungsanlage.

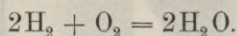
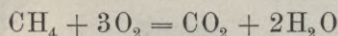
(etwa durch verbrennendes Holz) auf eine hinreichend hohe Temperatur, die „Entzündungstemperatur“ vorgewärmt wurde, verbrennt er in dem durch a zutretenden Luftstrom. Die heißen Verbrennungsgase entweichen durch den Fuchs B in den Schornstein C. Die heißen Gase sind leichter als die atmosphärische Luft; sie bewegen sich also in dem Schornstein aufwärts und zwar um so schneller, je mehr die Temperatur der am Fuß des Schornsteins eintretenden Gase die Lufttemperatur übertrifft. Durch den Schieber b kann die Geschwindigkeit des bei a eintretenden die ganze Feuerungsanlage durchströmenden Gas-

stroms reguliert werden. Es ergibt sich also, daß die in den Schornstein eintretenden Gase eine höhere Temperatur als die Atmosphäre haben müssen. Oft sind die Gase aber heißer als nötig. Wo sich das durch Benutzung des Schiebers b nicht verhindern läßt, da nutzt man die Wärme der Rauchgase für andere Heizzwecke aus; diese Ausnutzung erfolgt am rationellsten bei Gasfeuerungen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Relativ niedrige Temperaturen der in den Schornstein eintretenden Gase kann man auch erzielen, wenn man durch ein Gebläse die Verbrennungsluft unter den Rost leitet.

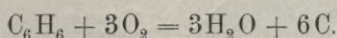
Wir wissen, daß Kohlenstoff mit unzureichenden Mengen von Luft zu Kohlenoxyd, mit einer ausreichenden Menge von Luft aber zu Kohlensäure verbrennt. Entweicht in den Schornstein das noch brennbare Kohlenoxyd, so hat man nur etwa 30 % des Heizwertes des Kohlenstoffs ausgenutzt; man muß also für ausreichende Luft-

zufuhr Sorge tragen. Es kann aber auch hierbei des Guten zu viel geschehen. Wenn man zu viel Luft zuführt, so wird dieser ganze Überschuß an Luft in der Feuerungsanlage unnützerweise mit erhitzt und diese Wärmemenge wird nicht dem Zweck, dem die betreffende Feuerung dient, nutzbar gemacht, sondern sie entweicht in den Schornstein.

Ein weiterer Gesichtspunkt tritt nun noch hinzu, wenn nicht reiner Kohlenstoff, sondern ein anderes insbesondere festes Brennmaterial verfeuert wird. Nehmen wir an, auf dem Rost einer Dampfkesselfeuerung sei reiner Kohlenstoff verbrannt worden; wenn wir nunmehr die Feuertür öffnen, Steinkohlen in größerer Menge aufwerfen und die Feuertür wieder schließen, so werden die Steinkohlen zunächst trocken destilliert. Ist die Temperatur in der Feuerung hoch genug und tritt genügend Luft zu, so verbrennen die Destillationsprodukte (Leuchtgas und Teer) vollkommen zu Kohlensäure und Wasserdampf:



Tritt aber nicht genügend Luft zu, so erfolgt nur eine unvollständige Verbrennung, z. B. gibt das Benzol unter diesen Umständen nicht Kohlensäure und Wasser, sondern Kohlenstoff (Ruß) und Wasser:



Diese Rußbildung kann aber noch einen anderen Grund haben, welcher in praxi häufiger vorkommt. Durch das Öffnen der Feuertür tritt kalte Luft in die Feuerung. Die Temperatur der Flamme wird sodann noch weiter durch die kalten Kohlen erniedrigt, welche der Flamme viel Wärme entziehen, während sie ihrerseits trocken destilliert werden. Diese beiden Umstände erniedrigen beim Aufwerfen frischer Kohlen die Temperatur des Feuerraums so sehr, daß eine vollständige rußfreie Verbrennung der flüchtigen Destillationsprodukte der Steinkohlen auch bei hinreichender Luftzufuhr nicht erfolgt; denn dazu bedarf es höherer Temperatur. Das Rußen der Schornsteine läßt daher, sofern es nur zeitweilig erfolgt, den Moment erkennen, wo frische Kohlen aufgeworfen wurden. Dieses Rußen kann der Hauptsache nach vermieden werden, wenn man

1. bei Öffnung der Feuertür gleichzeitig den Rauchschieber schließt, wodurch der Zutritt kalter Luft in den Feuerraum auf ein Minimum beschränkt wird.
2. wenn man die Kohlen nur in kleineren Mengen auf einmal und in dünner Schicht aufwirft, wodurch eine möglichst geringe Abkühlung des Feuerraums erreicht wird.

Am vollkommensten wird dieses Ziel erreicht, wenn die Kohlen kontinuierlich zugeführt werden. Bei mit Steinkohlen betriebenen Dampfkesselfeuerungen wird dies mit Hilfe von Transportschnecken auf mechanischem Wege erreicht. Bei Braunkohlen lassen die Treppenroste die Rohkohle (vergl. Fig. 51) kontinuierlich in den eigentlichen Feuerraum hinabgleiten.

Zur Beseitigung der Rußplage in großen Städten tragen auch die Kohlenstaubfeuerungen bei, in welchen der auf einer mit vielen feinen Öffnungen versehenen Rostplatte liegende Kohlenstaub mit Hilfe von Gebläsewind sehr vollständig verbrannt wird; ein Nachteil

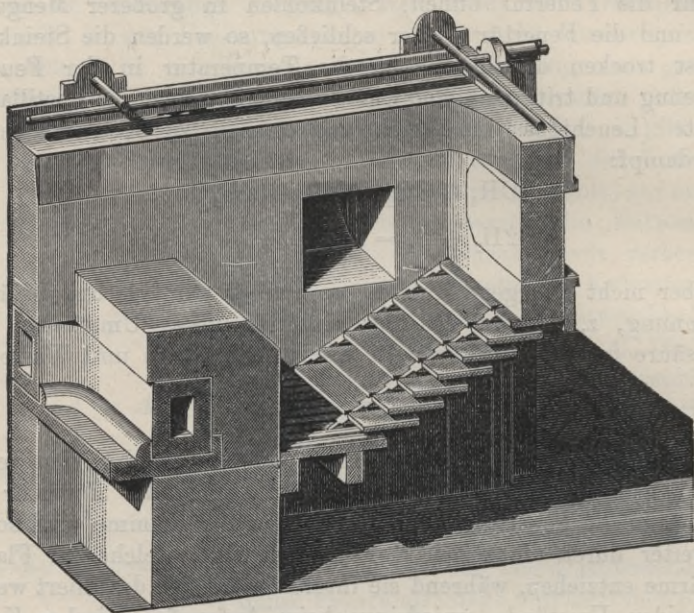


Fig. 51. Treppenrost.

dieser Feuerungen ist allerdings der Flugstaub, welcher durch die Gebläseluft mitgeführt in großer Menge im Fuchs sich ablagert.

Die erheblichen praktischen Schwierigkeiten, welche die rationelle Verbrennung fester Brennstoffe bietet, lassen es erklärlich erscheinen, wenn zahllose Konstruktionen diese Aufgabe zu lösen suchen; noch mehr richtet sich der Bau einer Feuerung nach dem wechselnden Zweck derselben. Es war daher unmöglich an dieser Stelle mehr als die allgemeinen Grundsätze, welchen eine Feuerung genügen muß, zu entwickeln. Zur Ergänzung des Gesagten ist es aber noch am Platze auch an dieser Stelle der Methoden zu gedenken, welche die Chemie zur Kontrolle darüber an die Hand gibt, ob eine Feuerung dauernd richtig arbeitet. Zuvor aber ist noch der

Feuerungsanlagen für flüssige und gasförmige Brennstoffe zu gedenken. Von den in der Tabelle S. 133 aufgeführten flüssigen Brennstoffen hat neben gewissen ausnahmsweise für Heizzwecke benutzten Destillationsprodukten des Steinkohlen- und Braunkohlenteers eine sehr erhebliche praktische Bedeutung der Destillationsrückstand des Erdöls (vergl. 175) gewonnen. Diese auch als Masut bezeichneten „Residuen“ haben einen sehr hohen Heizwert und nehmen wenig Raum ein; sie werden daher mit Vorliebe zur Heizung der Schiffs- und Lokomotivkessel in den über Erdöllager verfügenden Ländern benutzt. Man bedient sich zur Verfeuerung der Residuen meist der „Forsunka“, welche das Öl durch einen Dampfstrahl verstäubt. Der Dampf strömt durch das vorne platt gedrückte Rohr *g* zu. Das Öl tritt durch die Rohrleitung *r* in den kleinen Behälter *b*, fließt über dem Dampfschlitzen aus und wird in verstäubtem Zustande verbrannt. Durch Hähne lassen sich Dampf und Ölzufuhr regulieren, so daß diese Ölfeuerungen außerordentlich bequem und vorteilhaft arbeiten.

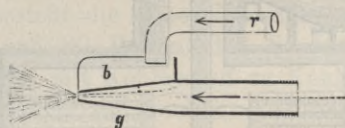


Fig. 52 a. Forsunka.

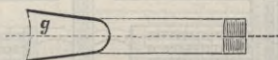


Fig. 52 b. Forsunka.

Es ist noch hervorzuheben, daß flüssige Brennstoffe auch in den Gasmotoren mit Vorteil verbrannt werden. Es wird in derartigen Motoren der Brennstoff vorgewärmt, verdampft oder verstäubt und die mit Luft gemischten Dämpfe in der Explosionskammer zur Verbrennung gebracht. Für diesen Betrieb werden verwandt Benzin, Petroleum (Dieselmotoren), Benzol sowie neuerdings auch vielfach, namentlich in den landwirtschaftlichen Betrieben des östlichen Deutschlands, Spiritus, welchem man zweckmäßig zur Erhöhung seiner Heizkraft Benzol zusetzt.

Bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe kommt es auf eine innige Mischung von Luft und Gas an, wenn die erstrebte vollständige Verbrennung des Gases erzielt werden soll. Deshalb leitet man bei industriellen Gasfeuerungen in den Feuerraum grundsätzlich das Gas unten, die Luft über dem Gas ein. Die Mischung erfolgt dann infolge des geringeren spezifischen Gewichts des Gases von selbst. Zur Kesselheizung und ähnlichen Zwecken wird die Gasheizung nur ausnahmsweise angewandt, häufiger bedient man sich derselben, beispielsweise in der Staßfurter Salzindustrie, zum Trocknen von chemischen Präparaten, welche in dieser sehr reinen Flamme weniger verunreinigt werden, als in einer an Flugstaub und schwefliger Säure reichen Flamme, wie sie bei direkter Verbrennung von Steinkohle oder Braunkohle erhalten wird. Bekanntester und wichtiger ist die Verbrennung gasförmiger Brennstoffe

in Gasmotoren, welche insbesondere für kleinere und mittlere Betriebe eine rationellere Verwertung der Kohlen (Steinkohlen und neuerdings auch Braunkohlen) zum Zweck der Krafterzeugung erlauben, als sie mit Dampfkesseln und kleineren Dampfmaschinenanlagen erzielt wird. In diesen sog. Sauggasmotorenanlagen wird Generatorgas in dem Umfange erzeugt, als es die momentane Belastung des Motors verlangt; das Gas wird ohne Abkühlung verbrannt, so daß auch die Heizkraft des Teers mit ausgenutzt wird. Für den Großbetrieb hat der Gasmotor neuerdings eine ungeahnte Wichtigkeit dadurch erlangt, daß man die entstaubten Hochofengase, soweit sie nicht zur Vorwärmung des Gebläsewindes benutzt werden, in gewaltigen Gasmotoren verbrennt, welche bis zu 1000 Pferdestärken liefern.

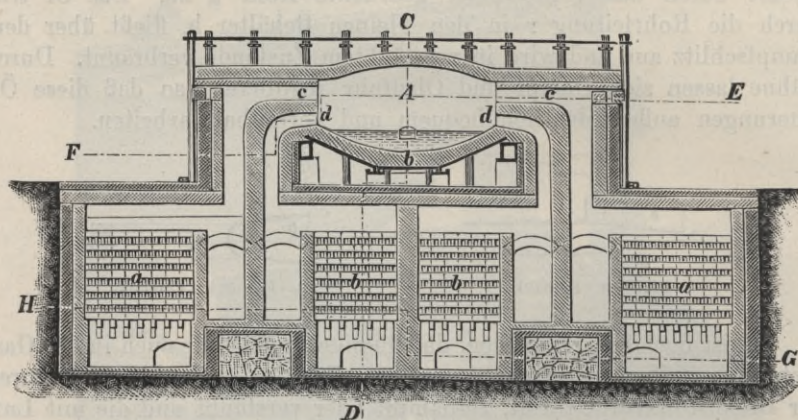


Fig. 53. Gasfeuerungsanlage nach Siemens (Siemens-Martinofen).

Bei allen übrigen Gasfeuerungsanlagen kommt es darauf an eine sehr hohe Temperatur zu erzeugen; dieses Ziel erreicht man unter Benutzung des von Friedrich Siemens angegebenen Prinzips der Luftvorwärmung. Indem auf die Verwendung der Gasfeuerung in der Kokerei und der Glasfabrikation verwiesen wird, möge hier der zur Flußeisengewinnung dienende Siemens-Martinofen (Fig. 53) besprochen werden. Derselbe wird meist mit aus Steinkohlen hergestelltem Generatorgas geheizt.

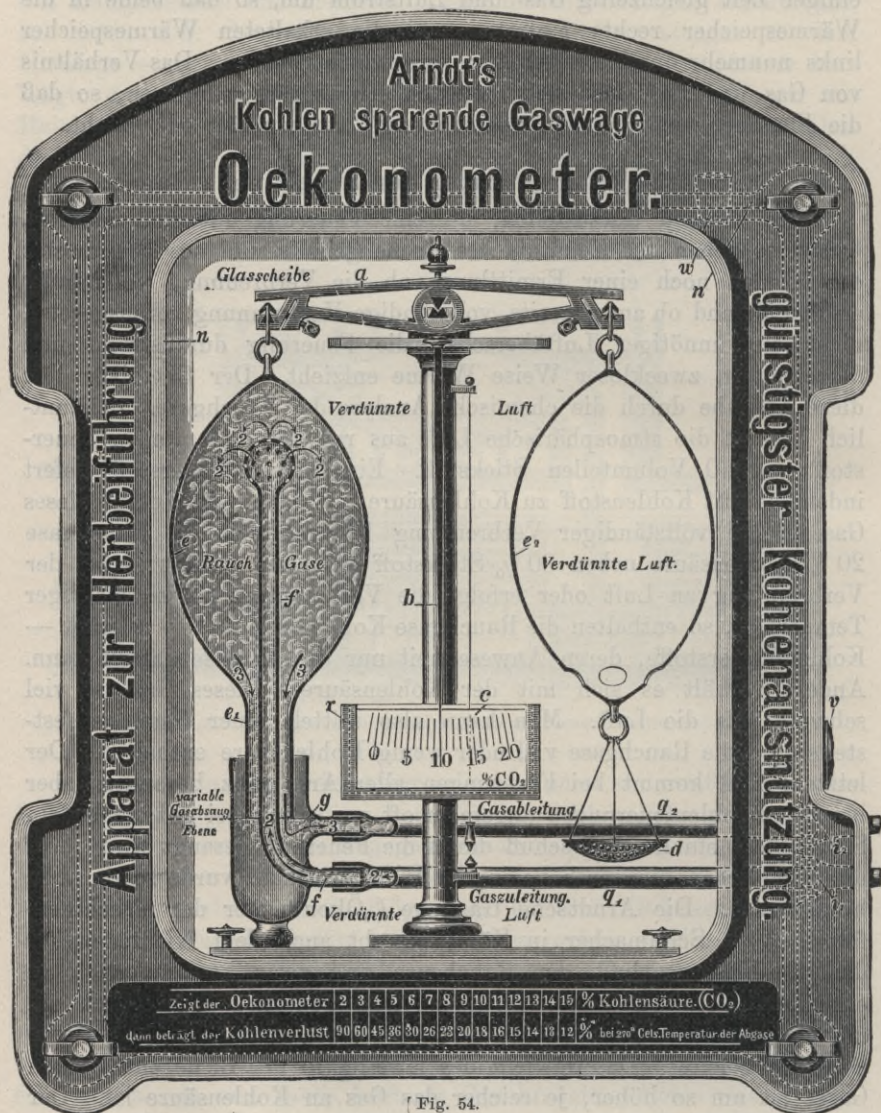
Zu der Erhitzungskammer A, in welcher das Eisen geschmolzen wird, tritt die Luft bei c (links oben), das Generatorgas bei d (links unten) ein. Die Zuführungskanäle für die Luft sind weiter als diejenigen für das Gas, da man mehr Luft als Gas braucht. Beide Gase haben zuvor die Wärmespeicher a (für Luft) und b (für Gas) passiert, es verbrennt also heiße Luft mit heißem Gas, wodurch die erforderliche sehr hohe Schmelztemperatur des Flußeisens erreicht wird. Die noch sehr heiße Flamme entweicht rechts teils durch d und den darunter befindlichen Wärmespeicher b, teils durch c und den Wärmespeicher a.

Die beiden Wärmespeicher rechts werden also durch die Abhitze des Ofens vorgewärmt, die Wärmespeicher links aber geben gleichzeitig ihre Wärme an das Gas bzw. die Luft ab. Man schaltet deshalb nach einiger Zeit gleichzeitig Gas- und Luftstrom um, so daß beide in die Wärmespeicher rechts eintreten und die erkalteten Wärmespeicher links nunmehr durch die Abhitze vorgewärmt werden. Das Verhältnis von Gas und Luft läßt sich natürlich sehr scharf regulieren, so daß die Flamme nach Belieben überschüssige Luft enthält oder nicht.

Chemische Überwachung der Feuerungsanlagen.

Um laufend festzustellen, ob eine Feuerung rationell arbeitet, bedarf es neben der Kenntnis des Aschengehalts und des Brennwertes der Kohlen noch einer Ermittlung, ob die Verbrennung vollständig erfolgt ist und ob andererseits, vollständige Verbrennung vorausgesetzt, nicht ein unnötiger Luftüberschuß die Feuerung durchströmt und derselben in zweckloser Weise Wärme entzieht. Der Chemiker löst diese Aufgabe durch die chemische Analyse der Rauchgase. Bekanntlich besteht die atmosphärische Luft aus rund 20 Volumteilen Sauerstoff und 80 Volumteilen Stickstoff. Ein Volum Sauerstoff liefert indem es mit Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt ein Volum dieses Gases. Bei vollständiger Verbrennung könnten also die Rauchgase 20 % Kohlensäure neben 80 % Stickstoff enthalten. Fehlt es bei der Verbrennung an Luft oder erfolgt die Verbrennung bei zu niedriger Temperatur, so enthalten die Rauchgase Kohlenoxyd und — seltener — Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit nur die Analyse dartun kann. Anders verhält es sich mit der Kohlensäure. Dieses Gas ist viel schwerer als die Luft. Man kann also mittels einer Gaswage feststellen, ob die Rauchgase viel oder wenig Kohlensäure enthalten. Der letztere Fall kommt bei Feuerungen aller Art, ganz besonders aber bei Braunkohlenfeuerungen ungemein oft vor, wenn bei gut ziehendem Schornstein ein Luftüberschuß durch die Feuerung gesaugt wird. Auf die erheblichen hierdurch bedingten Wärmeverluste wurde schon oben hingewiesen. Die Arndtsche Gaswage („Ökonometer der Maschinenfabrik Wwe. Schumacher in Köln) erlaubt auch dem Nichtchemiker den Kohlensäuregehalt der Rauchgase und zwar kontinuierlich zu erkennen. Ein Teil der Rauchgase einer Feuerung wird durch ein mit Chlorcalcium beschicktes Rohr und dann durch die eigentliche Gaswage geleitet. Das Gewicht des jeweilig in der Birne enthaltenen Gases ist um so höher, je reicher das Gas an Kohlensäure ist. Der Zeiger der Wage gibt also jederzeit den Kohlensäuregehalt der Rauchgase an, so daß der Heizer mit einem Blick den Stand seiner Feuerung und der Betriebsleiter den Heizer kontrollieren kann. In größeren Dampfkesselanlagen sollte diese wirksame Kontrolle stets ausgeführt werden, bei welcher allerdings zu beachten ist, daß die Trocknung

der Rauchgase durch Chlorcalcium stets ausreichend erfolgen muß. Es sei noch bemerkt, daß ein Gehalt der Rauchgase von 20 % Kohlensäure praktisch nicht erreicht wird. Ein kleiner Luftüberschuß ist



[Fig. 54.

unvermeidlich, wenn man — wenigstens bei Kohlen — eine vollständige Verbrennung erzielen will. Immerhin gelingt es den Kohlensäuregehalt auf 12—15 % zu halten, andererseits findet man unbeaufsichtigte Dampfkesselfeuerungen, welche viel weniger Kohlensäure enthalten.

D. Die flüssigen Destillationsprodukte von Holz, Braunkohlen und Steinkohlen sowie das Erdöl als Rohstoffe der chemischen Industrie.

1. Holzteer und Rohessig.

Die flüssigen Destillationsprodukte des Holzes (vergl. S. 114) bestehen aus dem öligen Holzteer und einer wässrigen Flüssigkeit, dem Rohessig, dessen Volumen dasjenige des Holzteers um das Mehrfache übertrifft.

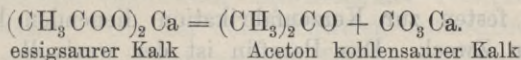
Aus dem Rohessig, welcher je nach der Art des destillierten Holzes in einer Ausbeute von 39—47 % des Holzes erhalten wird und welcher bei rotbrauner Farbe einen brenzlichen Geruch besitzt, werden drei für die chemische Industrie ungemein wichtige Produkte gewonnen, nämlich

1. die neutralen Stoffe Methylalkohol (Holzgeist CH_3OH) und
2. Aceton ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ sowie
3. die Essigsäure CH_3COOH , welche in einer Ausbeute von 3—6 % des Holzes erhalten wird.

Zur Trennung dieser drei Stoffe pflegt man den Rohessig mit Kalkmilch zu neutralisieren und dann zu destillieren. Es destilliert eine wässrige Methylalkohol und Aceton enthaltende Flüssigkeit über, während eine konzentrierte Lösung von essigsäurem Kalk hinterbleibt, welche beim Verdampfen in offenen Pfannen essigsäuren Kalk, sogenannten Graukalk liefert. Durch mehrfache fraktionierte Destillation des erstgenannten Gemenges in Kolonnenapparaten (vergl. unter Benzol) gelingt seine Zerlegung in seine drei Bestandteile

Aceton . . .	Siedepunkt	58°
Methylalkohol	„	66°
Wasser . . .	„	100°.

Während der Methylalkohol in einer Ausbeute von 1 % des trockenen Holzes gewonnen wird, entstehen nur relativ kleine Mengen von Aceton. Dieser Körper wird daher der Hauptsache nach aus essigsäurem Kalk hergestellt, indem man denselben in gußeisernen mit Rührwerk versehenen Destillationsblasen auf etwa 300—400° erhitzt. Es bildet sich dann Aceton nach der Gleichung:



Das Aceton kondensiert sich in einer Vorlage und wird durch Destillation gereinigt.

Die Gewinnung der Essigsäure aus dem Graukalk erfolgt in der Art, daß in gußeisernen mit Rührwerk versehenen Blasen das Kalksalz mit Schwefelsäure verrührt wird. Da das Gemenge sich hierbei stark erhitzt — es bildet sich Gips SO_4Ca und freie Essigsäure

so destilliert die letztere zum Teil von selbst über; der Rest wird durch Erhitzen ausgetrieben und in einem aus Ton bestehenden Kühler kondensiert. Das Destillat ist eine 99 prozentige Essigsäure. Soll dieselbe für Speisewecke benutzt werden, so wird sie zur Zerstörung brenzlich riechender Verunreinigungen nochmals unter Zusatz von Kaliumbichromat destilliert.

In abweichender Weise stellt man die kristallinische Essigsäure, den Eisessig, aus essigsauerm Natron dar. Dieses Salz wird durch Zersetzen des essigsaueren Kalks mit Glaubersalz (schwefelsauerm Natron $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) gewonnen. Die erhaltene wässerige Lösung von Natriumacetat wird von dem ausgeschiedenen Gips abgezogen und zur Kristallisation eingedampft. Die wasserhaltigen Kristalle werden bis zur Entwässerung geschmolzen und nunmehr nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die Essigsäure überdestilliert, welche in der Kälte erstarrt und als Eisessig im Handel bekannt ist.

Die umfangreiche Verwendung, welche Methylalkohol¹⁾, Aceton und Essigsäure in der deutschen chemischen Industrie finden, machen eine starke Einfuhr von rohem Holzgeist und insbesondere von essigsauerm Kalk erforderlich, welche in erster Linie aus den Vereinigten Staaten stammt.

Der Holzteer, welcher in einer Ausbeute von etwa 8 % des trocknen Holzes entsteht, muß größtenteils verfeuert werden, weil die aus ihm erhältlichen Produkte nicht genügenden Absatz haben. Die einzigen wertvollen Bestandteile des Holzteers sind eine Reihe von karbolsäureartigen Körpern, wie das Guajakol, das Brenzkatechin und die Pyrogallussäure; diese werden in kleineren Mengen für medizinische Zwecke isoliert. Die Anwesenheit dieser fäulniswidrigen Substanzen im Holzteer ermöglicht auch seine Verwendung zur Imprägnation von Holz.

2. Braunkohlenteer, Schieferteer, Erdwachs.

Während die Destillation der Steinkohlen durch die Gewinnung von Koks, Leuchtgas, Ammoniak und Teer bedingt ist und die Destillation des Holzes neben der Gewinnung der Holzkohle wesentlich auf den wertvollen in dem wässerigen Destillat des Holzes enthaltenen Bestandteilen beruht, hat die Destillation der Braunkohlen die Fabrikation des festen zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffins zum vornehmsten Zweck. Das Paraffin ist der wertvolle Bestandteil des

1) Über die Verwendung des Methylalkohols zum „Methylieren“ des Anilins vergl. unten. Wichtig ist daneben die Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd CH_2O , welche z. B. erfolgt, wenn man Methylalkoholdämpfe mit Luft gemischt über erhitztes Platin leitet. Der Formaldehyd wird u. a. bei der Fabrikation der Triphenylmethanfarbstoffe benutzt. Seine Dämpfe, am bequemsten durch Erhitzen des festen durch Polymerisation des Formaldehyds entstehenden Trioxy-methylens hergestellt, dienen zur Desinfektion.

Braunkohlenteers und man destilliert oder „schwelt“ nur solche Braunkohlen, welche viel „Bitumen“ enthalten und daher eine reichliche Teerausbeute geben. Derartige Schwelkohle findet sich selten und so bildet die Braunkohlenteerschwelerei einen auf das enge Gebiet der preußischen Provinz Sachsen beschränkten Industriezweig.

Da die wertvollsten Bestandteile des Braunkohlenteers bei Rotglut eine tiefgreifende Zersetzung erfahren, so kommt es bei dem Schwelbetrieb darauf an, die flüchtigen Bestandteile möglichst schnell aus der Retorte zu entfernen, um jede unnötige Überhitzung derselben zu vermeiden. Die zur Zeit übliche hier abgebildete stehende Retorte genügt nicht nur dieser Bedingung, sondern ermöglicht auch einen kontinuierlichen Betrieb. Die Schwelkohle wird oben in die Retorte eingeführt und rutscht, durch die eisernen in die Retorte eingebauten Teller gezwungen in dünnem Querschnitt an den erhitzten Seitenwänden der Retorte herab. Die flüchtigen Destillationsprodukte treten durch die zwischen je 2 Teller befindlichen Schlitze in den inneren weniger heißen Teil der Retorte und verlassen dieselbe, vermittels eines Körtingschen Injektors angesaugt, durch die beiden Rohrleitungen; in einem anschließenden System von Kühlröhren kondensiert sich der Braunkohlenteer. Die nicht kondensierten Gase werden zum Betrieb von Gasmotoren benutzt oder auch in den Feuerungen der Retorten verbrannt. Die letzteren werden im übrigen, wie die Zeichnung erkennen läßt, mit Braunkohle (und zwar bitumenarmer Feuerkohle, nicht Schwelkohle) beheizt. Die bei dem Schwelen entstehenden Braunkohlenkoks sammeln sich in dem unteren Teil der Retorte und werden aus einer daran anschließenden Tasche entleert, ohne daß Luft in die Retorte eintreten könnte; diese sog. Grudekoks bilden in der Provinz Sachsen ein beliebtes Brennmaterial. Aus 100 kg Schwelkohle erhält man auf diese Weise 6—8 kg Teer neben 32—36 kg Grudekoks, 46—50 kg Wasser und einer erheblichen Menge der erwähnten brennbaren Gase.

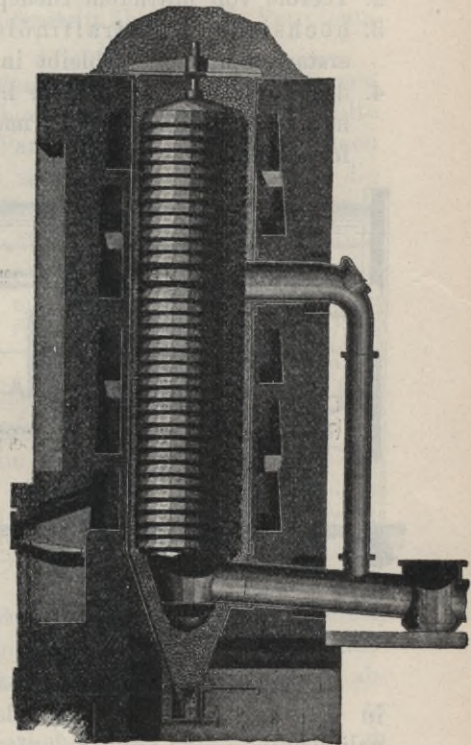


Fig. 55. Retorte zum Schwelen der Braunkohlen.

Der Braunkohlenteer bildet eine auf dem Wasser schwimmende in der Kälte — infolge des sich ausscheidenden Paraffins — butterartige Masse; er wird nach der Trennung von dem Wasser aus geräumigen Retorten (vergl. unter Steinkohlenteer) der Destillation unterworfen. Zunächst destilliert man unter Atmosphärendruck

1. den Vorlauf, ein leicht siedendes Öl (Photogen) über. Alsdann wird im Vakuum weiter destilliert, um Zersetzung des hochsiedenden Paraffins zu vermeiden; dabei erhält man
2. Teeröle von mittlerem Siedepunkt, rohes Solaröl
3. hochsiedende Paraffinöle, welche unter Paraffinausscheidung erstarren und es verbleibt in der Blase
4. das Pech, welches bei der hohen Temperatur flüssig aus der Blase herausgelassen wird, aber nach dem Erkalten eine feste oder halb-feste zähe Masse bildet.

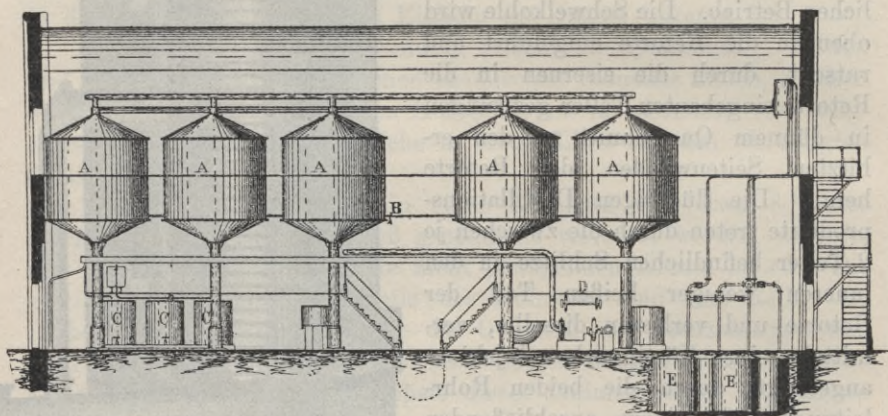


Fig. 56. Wäscher-Anlage der Fabrik Weban.

Die zwei erstgenannten Produkte werden zunächst mit Natronlauge in den sog. Wäschern behandelt. Diese Wäscher A (Fig. 56) sind zylindrische unten spitz zulaufende und mit einem Hahn verschlossene sehr geräumige Gefäße aus starkem Eisenblech, das auf der Innenseite mit Bleiblech bekleidet ist. Das Mischen der Natronlauge mit den Ölen erfolgt in der Braunkohlenteerindustrie meist durch Druckluft, welche ohnehin den Transport der Öle aus den Vorratsbehältern E in die Mischer vermittelt.

Die Natronlauge entzieht den Braunkohlenteerölen die aus Phenolen bestehenden sog. sauren Öle, welche für Desinfektionszwecke verwendbar im Braunkohlenteer nur in relativ — gegenüber dem Steinkohlenteer — geringen Mengen vorkommen. Der genannten Operation folgt eine ähnliche in einem zweiten Wäscher mit konzentrierter Schwefelsäure. Diese entzieht den Ölen nicht nur die in kleiner

Menge vorhandenen Pyridinbasen, sondern auch einen Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welche teils in der sich dunkel färbenden Schwefelsäure gelöst, teils unter ihrem Einfluß in höher siedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Die nach dieser Schwefelsäurewäsche nochmals destillierten Kohlenwasserstoffe werden, soweit sie unter 160° sieden, in den Fabriken selbst zum Umkristallisieren des Paraffins benutzt, teils bei einem um 160 — 250° liegenden Siedepunkt als Solaröl verkauft. Dieses Produkt, dessen früher erhebliche wirtschaftliche Bedeutung durch das Petroleum vernichtet ist, kann in geeigneten Lampen unter reichlichem Luftzutritt ähnlich wie Petroleum gebrannt werden.

Die oben unter 3 genannten an Menge bedeutendsten Fraktionen des Braunkohlenteers werden in Blechgefäßen in unter 0° gekühlte Salzlösungen gestellt, um das feste Paraffin möglichst vollkommen auszufrieren. Der Kristallkuchen wird sodann abgepreßt, worauf die ablaufenden Paraffinöle wie oben mit Natronlauge und dann mit Schwefelsäure gewaschen und einer erneuten fraktionierten Destillation unterworfen werden. Aus den hierbei gewonnenen höchst siedenden Anteilen erzielt man durch Ausfrieren eine zweite Kristallisation von Paraffin. Die von dieser ablaufenden Öle kommen als Paraffinöle in den Handel und werden zur Herstellung des Ölgases benutzt, mit welchem z. B. (neuerdings vielfach unter Beimengung von Acetylgas) die Eisenbahnwaggons beleuchtet werden. Die Paraffinöle werden nämlich beim Durchleiten durch eiserne auf Rotglut erhitzte Röhren in gasförmige Kohlenwasserstoffe von hoher Leuchtkraft umgewandelt, welche in komprimiertem Zustand in die unter den Eisenbahnwagen befindlichen Behälter gefüllt werden.

Das abgepreßte Rohparaffin wird in warmem Photogen gelöst, diese Lösung auf kaltes Wasser gegossen und das dabei auskristallisierende schon sehr reine Paraffin unter starkem Druck abgepreßt. Um dem so erhaltenen Produkt seine gelbliche Farbe zu nehmen, wird es unter Zusatz von Tierkohle geschmolzen und durch Papier filtriert, nunmehr als schneeweiße Masse erhalten. Das Paraffin, aus einem Gemenge gesättigter Fettkohlenwasserstoffe bestehend, wird zur Kerzenfabrikation benutzt und zu diesem Zweck mit einem kleinen Zusatz an Stearin verschmolzen und in der Kerzengießmaschine auf Kerzen vergossen. Der Stearinzusatz gibt den Kerzen eine größere Härte und ein vorteilhafteres Aussehen.

Die niedriger schmelzenden Weichparaffine dienen zum Paraffinieren der Zündhölzer, also zur Übertragung der Flamme des Zündkopfes auf das Holz; auch werden sie als Ersatz für niedrig schmelzende Fette in solchen Fällen benutzt, wo man ein chemisch indifferentes Produkt vorzieht.

Im Jahre 1895 wurden in den Schwelereien bzw. Mineralölfabriken der sächsisch-thüringischen Industrie erzeugt:

62500 t	Braunkohlenteer
5500 „	Hartparaffin
1850 „	Weichparaffin
4080 „	Solaröl
29000 „	Paraffinöle.

Das Paraffin wird auch aus Erdöl, insbesondere amerikanischem Erdöl gewonnen, in viel größeren Mengen aber aus dem Schieferteer hergestellt. Bituminöse Schiefer, welche sich in Deutschland nur in untergeordneten Mengen (Gewerkschaft Messel bei Darmstadt) finden, kommen in bedeutenden Ablagerungen in Schottland vor und werden in ähnlicher Weise wie die Schwelkohlen trocken destilliert. Indes ergeben sich dabei doch charakteristische Unterschiede, indem die im wesentlichen als die Reste einer marinen Tierwelt anzusehenden schottischen Schiefer bei der Destillation viel Ammoniak liefern. Das wässerige Destillat wird daher ähnlich demjenigen der Steinkohlen auf schwefelsaures Ammoniak (vergl. die Produktionsstatistik S. 151) verarbeitet. Auch der Schieferteer unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Braunkohlenteer, indem er z. B. viel Pyridin und andere Stickstoffverbindungen enthält. Aber in der Hauptsache besteht er doch aus einem ähnlichen Kohlenwasserstoffgemisch wie der Braunkohlenteer, so daß die Ausbeute an festem Paraffin ebenfalls eine sehr bedeutende ist. Über die Gesamterzeugung der schottischen Schieferteerindustrie liegen dem Verfasser keine Daten vor. Aber im Jahre 1885 erzeugte die größte der dortigen Firmen (Young) allein aus 500000 t bituminösem Schiefer

72000 t	Schieferteer
30000 „	Brennöl
4000 „	Naphta (Benzin)
9000 „	Schmieröl
6000 „	Paraffin
4000 „	schwefelsaures Ammoniak.

Dem festen Paraffin ähnliche Kohlenwasserstoffe kommen auch in der Natur in Form von Erdwachs oder Ceresin vor. Die wichtigsten Fundstätten des Erdwachses finden sich am Kaspischen Meere auf Inseln in der Nähe der Halbinsel Apscheron, wo man das Erdwachs als Neftgil bezeichnet; für das mittlere Europa wichtiger ist das Erdwachs- oder Ozokeritvorkommen von Ostgalizien, bei Boreslaw und Wolanka, woselbst 6—7000 t jährlich gefördert werden. Dieses Erdwachs wird durch Ausschmelzen von den begleitenden anorganischen Stoffen getrennt, erforderlichenfalls bei höherer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, vor allem aber durch Erhitzen

mit Knochenkohle oder durch Behandlung mit Bleichmitteln entfärbt. Die so erhaltenen weißen Produkte schmelzen in der Regel höher als das Paraffin und werden wie dieses, meist mit Stearin zusammenschmolzen zur Kerzenfabrikation benutzt.

Dem Erdwachs ihrer Entstehung nach wesensverwandt sind das Erdöl und das mit diesem oft zusammen vorkommende Naturgas.

3. Die Erdölindustrie.

Obschon Erdölvorkommen schon im Altertum bekannt waren, so begann doch die industrielle Ausbeutung der Erdöllager erst im

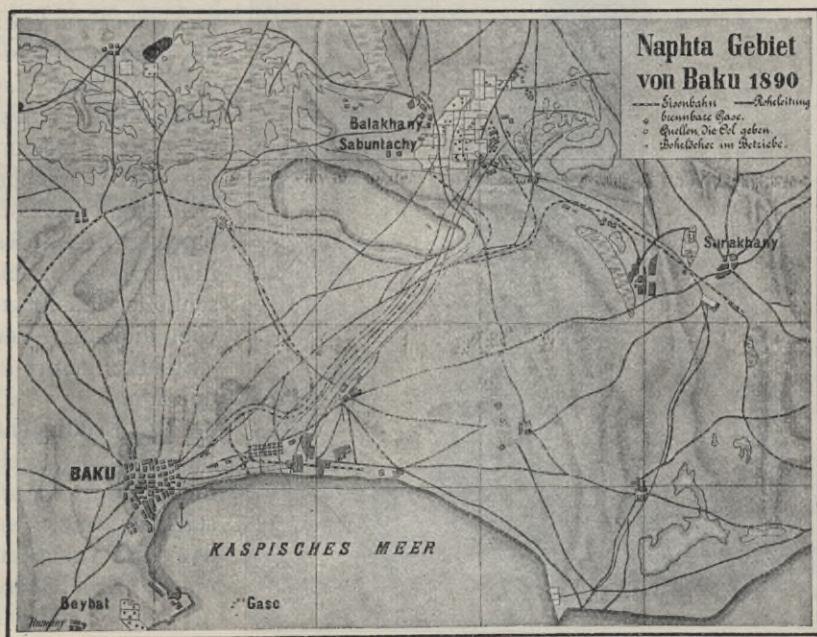


Fig. 57. Der Erdöldistrikt bei Baku.

Jahre 1859 mit der Erbohrung der ersten Erdölquellen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Für die seit etwa dem Jahre 1850 in Deutschland entstandene Braunkohlenteerindustrie war die nunmehr beginnende, das Solaröl verdrängende Petroleumzufuhr ein harter Schlag, zumal da sich herausstellte, daß Erdöllager größeren Umfangs in Deutschland anscheinend fehlen. Nur im Elsaß (Pechelbronn) und in der Lüneburger Heide findet sich Erdöl und es ist bekannt, daß man neuerdings auf das letztere Vorkommen größere Hoffnungen setzt, deren Berechtigung allerdings erst noch zu beweisen sein wird. Im übrigen sind Erdöllager bedeutend häufiger als man früher annahm. In den Vereinigten Staaten sind dem Aufschluß der ersten Lager in

Pennsylvanien diejenigen von Ohio, New-York, Westvirginia, Kentucky, Maryland, Indiana, Kalifornien u. a. gefolgt. Im Kaukasus hat sich bei Baku (vergl. die Karte) eine Erdölproduktion von gleicher wirtschaftlicher Bedeutung wie in Nordamerika entwickelt.

Aber auch in Rumänien und in Galizien sind Erdöllager von offenbar großer Nachhaltigkeit erbohrt und ihre Ausbeutung ist schon in

erfreulicher Weise im Gange. Von Belang ist noch die Erdölgewinnung in Niederländisch-Indien; aber die Zahl der bekannten Erdölvorkommen ist damit noch keineswegs erschöpft und die wirtschaftliche Bedeutung der Erdölproduktion dürfte in der Folge noch schneller zunehmen wie diejenige der Steinkohlenproduktion.

Das Erdöl steht im Erdinnern vielfach unter einem starken Druck, so daß beim Anbohren eines Erdöllagers oft ein mächtiger Strahl von Erdöl aus dem Bohrloch



Fig. 58. Erdölsprudel.

herausgeschleudert wird. Der in Fig. 58 abgebildete 15 m hohe Erdölsprudel hat z. B. 30 Stunden angehalten und stündlich 55 Tonnen Erdöl geliefert.

Indes läßt in der Regel dieser Druck bald nach, so daß in der Regel das Erdöl aus den Bohrlöchern herausgepumpt werden muß. Die Bohrlöcher pflegen denn auch nach nicht allzu langer Zeit erschöpft zu sein.

Das rohe Erdöl bildet eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche bald dünn- bald dickflüssig ist. Dieselbe wird in den Raffinerien, welche durch Rohrleitungen mit den Bohrlöchern verbunden sind — in den Vereinigten Staaten liegen die Raffinerien viele Meilen von

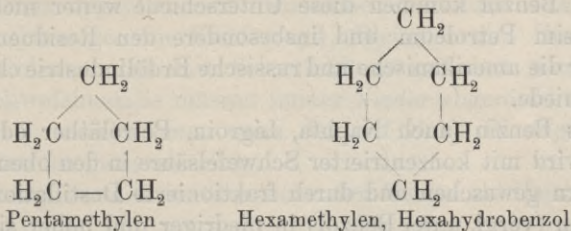
den Bohrlöchern entfernt an der Küste, in Rußland befördert man die Destillate durch eine Rohrleitung vom Kaspischen bis zum Schwarzen Meer —, der fraktionierten Destillation unterworfen. Man benutzt dabei schmiedeeiserne Destillationsblasen von gewaltigen Dimensionen und ist mit Erfolg bestrebt den Destillationsprozeß kontinuierlich zu gestalten. Man zerlegt das Erdöl zunächst in 3 Teile:

1. das Rohbenzin, unterhalb 150° siedend
2. „ Rohpetroleum,
3. den Blasenrückstand (die „Residuen“).

Das Mengenverhältnis, in welchem diese 3 Produkte erhalten werden, ist nun je nach der Natur des Rohöls ein sehr schwankendes. Es ergeben

je 100 Teile Erdöl	Benzin	Petroleum	Residuen
Pennsylvanisches	ca. 10—20 Teile,	ca. 60—75 Teile,	ca. 5—10 Teile
Ohio	10 „	35 „	55 „
Baku	5—7 „	27—40 „	50—60 „
Galizisches	12—32 „	30—40 „	25—50 „

Es hängt dieses Verhältnis mit der verschiedenen chemischen Zusammensetzung und den abweichenden Entstehungsbedingungen des Erdöls zusammen. Das Pennsylvanische Erdöl besteht überwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} ; aus seinen höchst siedenden Anteilen wird daher auch festes Paraffin abgeschieden. Das Bakuerdöl enthält dagegen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , welche nicht identisch sind mit den im Braunkohlenteer und Schiefernteer in großer Menge — neben Paraffinen — vorkommenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} der Äthylenreihe, sondern vielmehr eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome besitzen. Diese als Naphtene bezeichneten Kohlenwasserstoffe des russischen Erdöls leiten sich also z. B. von folgenden Typen ab:



Von derartigen hydrierten Ringsystemen leiten sich offenbar auch die in den Residuen in so großen Mengen vorliegenden schmierölartigen Kohlenwasserstoffe ab. Man macht sich von diesen Verhältnissen eine klare Vorstellung, wenn man sich die Entstehung des Erdöls vergegenwärtigt. Die zurzeit bestbegründete Hypothese nimmt an, daß das Erdöl aus Fett entstanden ist, welches wesentlich tierischen Ursprungs, — der

ungeheure Fettreichtum gewisser Fische ist bekannt, andererseits enthalten aber auch niedere und höhere Pflanzen Fett bzw. fette Öle — bedeutend schwerer vermodert als das Eiweiß und die sonstigen organischen Bestandteile lebender Wesen. Es konnten sich also in prähistorischen Zeiten, insbesondere an seichten Stellen oder in Buchten des Meeres erhebliche Mengen von Fett ansammeln. Dieses Fett geht bei ziemlich niedriger Temperatur unter hohem Druck destilliert in ein Gemenge erdölartiger Kohlenwasserstoffe über (Engler) und man stellt sich daher vor, daß in ähnlicher Weise in der Natur Erdöl aus Fett entstand, welches von Gebirgsschichten im Laufe der geologischen Entwicklung überdeckt bei der Gebirgsfaltung einem hohen Druck und einer erhöhten Temperatur ausgesetzt war. Das im Laboratorium erzeugte Druckdestillat von Fett hat chemisch dieselbe Zusammensetzung wie Schieferteer und kann in ein dem Erdöl gleichendes Produkt umgewandelt werden, wenn man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Schmierölen kondensiert (Heusler). Derartige sekundäre Vorgänge dürften auch in der Natur stattgefunden haben und können zur Erklärung des großen Schmierölgehalts des russischen Erdöls herangezogen werden. Wenn man berücksichtigt, daß die Zusammensetzung der Fette eine sehr verschiedenartige ist, so erkennt man, daß schon die Zusammensetzung des ursprünglichen Petroleums eine ungleichartige sein mußte und eine weitere Differenzierung mußte durch die sekundären im wesentlichen die Umformung der ursprünglich vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe bewirkenden Vorgänge erfolgen. Je mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe das ursprüngliche Erdöl enthielt, um so größer muß demnach der Gehalt an Schmierölen sein, den wir heute in ihm finden.

Nach den vorstehenden Erörterungen sind also nicht nur die Mengenverhältnisse der drei genannten Teile (Benzin, Petroleum und Residuen) verschieden, sondern auch deren chemische Zusammensetzung. Für das Benzin kommen diese Unterschiede weiter nicht in Betracht. Aber beim Petroleum und insbesondere den Residuen ergeben sich doch für die amerikanische und russische Erdölindustrie charakteristische Unterschiede.

Das Benzin (auch Naphta, Ligroin, Petroläther oder Gasolin genannt) wird mit konzentrierter Schwefelsäure in den oben beschriebenen Wäschern gewaschen und durch fraktionierte Destillation in Kolonnenapparaten (vergl. unter Benzol) in niedriger und höher siedende Anteile zerlegt. Je niedriger der Siedepunkt, um so niedriger ist das spezifische Gewicht, um so größer die Gefahr beim Gebrauch des sehr gefährlichen Produkts. Die wichtigste Verwendung des Benzins ist diejenige als Lösungsmittel für Fett, welcher Eigenschaft es seine Verwendung als Extraktionsmittel an Stelle von Schwefelkohlenstoff, als Waschmittel in der Metallindustrie, als Fleckenwasser, verdankt. Aber

auch als Leuchtstoff findet es Verwendung in den sog. Sturmlampen, in denen das aus einem Behälter zufließende Benzin in einem Schnittbrenner verbrennt, in den Lötampen, sowie als Dampf in Luft gelöst, als Ersatz für Leuchtgas. Zum Betrieb von Benzinmotoren verwendet man in Deutschland zweckmäßiger Benzol oder mit Benzol vermengten Spiritus.

Das Rohpetroleum wird ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure raffiniert. Dieser Operation muß aber bei dem russischen Erdöl ein Waschen mit Natronlauge vorangehen, um die sog. Naphtensäuren zu entfernen, welche nur in dem russischen Erdöl vorkommen. Das mit Schwefelsäure und hierauf mit Wasser gewaschene Petroleum ist marktfähig. Es liegt nun im Interesse der Produzenten, die höher siedenden schwer verkäuflichen Anteile des Benzins im Petroleum zu lassen. Andererseits wird aber dadurch der Entflammungspunkt und damit die Sicherheit des Petroleums herabgesetzt. Man hat daher in den meisten Ländern eine minimale Höhe des Entflammungspunktes gesetzlich festgelegt, in Deutschland darf Petroleum bei 760 mm Barometerstand unter 21° entflammbare Dämpfe nicht entweichen lassen. Außerdem ist noch auf den Unterschied des amerikanischen und russischen Petroleums hinzuweisen, welcher durch deren verschiedene Zusammensetzung bedingt ist. Das wasserstoffärmere russische Öl bedarf einer etwas kräftigeren Luftzufuhr, um gut zu brennen. Durch geeignete Lampenkonstruktion kann natürlich diese Bedingung leicht erfüllt werden; das ist für Deutschland wichtig, welches ein erhebliches Interesse daran hat sich der amerikanischen Monopolbestrebungen durch die Heranziehung anderweiter Konkurrenten zu erwehren.¹⁾

Eine besondere Erwähnung verdient noch das aus Ohioerdöl hergestellte Leuchtöl. Das Ohioerdöl enthält bei einem erheblichen Gehalt an Residuen reichliche Mengen von unangenehm riechenden Schwefelverbindungen. Um diese zu zerstören destilliert man nach einem von Frasch angegebenen angeblich recht wirksamen Verfahren dieses Erdöl über einem Gemenge von Kupferoxyd, Bleioxyd und Eisenoxyd, worauf das Petroleum noch mit Schwefelsäure raffiniert wird. Die entstehenden Schwefelmetalle müssen immer wieder abgeröstet werden, um die Oxyde zu regenerieren, wozu der auf Seite 16 abgebildete mechanische Röstofen benutzt wird.

Die „Residuen“ werden in überwiegender Menge als Heizmaterial

1) Den Bemühungen ausländisches Rohpetroleum in Deutschland zollfrei oder zu einem niederen Zollsatz einzuführen und im Inland zu raffinieren, sind die entgegengesetzten wirtschaftlichen Interessen der sächsischen Braunkohlenindustrie mit Erfolg entgegengetreten; diesem Interesse laufen parallel diejenigen der aufstrebenden deutschen Erdölproduktion. Es ist kein Zweifel, daß in Deutschland raffiniertes Petroleum besser sein würde als das vom Ausland eingeführte qualitativ oft recht zweifelhafte Produkt.

verbraucht (vergl. S. 161) und sind besonders wertvoll zur Kesselfeuerung von Dampfschiffen und Lokomotiven. Vielfach indes, insbesondere in Pennsylvanien, enthalten die Residuen festes Paraffin und dann lohnt es sich oft, dieses in ähnlicher Weise, wie unter Braunkohlenteer beschrieben wurde, abzuscheiden. Wichtiger ist, daß die Residuen vieler Erdöle, insbesondere der russischen (und auch der hannoverschen), ausgezeichnete Schmieröle enthalten. Um diese zu isolieren werden die Residuen im Vakuum destilliert und die Destillate noch mit Schwefelsäure gewaschen. Je höher der Siedepunkt, um so zähflüssiger ist das Schmieröl. In Deutschland werden auf diese Weise aus russischen Residuen ausgezeichnet gute Schmieröle fabriziert.

Die Produktion an rohem Erdöl betrug in mtr. Tonnen

	1881	1891	1901	(1903)
in den Vereinigten Staaten	3651283	7166541	9158372	
„ Rußland	633001	4756568	11242249	
„ Österreich-Ungarn	—	87717	452200	
„ Rumänien	19000	50690	270000	
„ Deutschland	4108	15319	44095	(62680)

Die deutschen Erdölproduzenten glauben pro 1904 nach einer aus Anlaß der Handelsvertragsverhandlungen an den Reichskanzler gerichteten Eingabe 110000 t Rohöl fördern und daraus Petroleum (12960 t) und andere Produkte im Gesamtwert von 14000000 Mark herstellen zu können.

Eine nennenswerte Erdölproduktion haben noch Kanada sowie Hinterindien (Java, Sumatra). Von der Weltproduktion, welche für 1902 auf 23500000 t angegeben wird, entfallen zurzeit rund 51% auf Rußland, 40% auf die Vereinigten Staaten und 9% auf die übrigen Länder.

Erdgas (Naturgas).

Die mit dem Erdöl zusammen vorkommenden Erdgase finden sich in besonders nachhaltigen Mengen in den Vereinigten Staaten, so daß dort Stahlwerke, Zinkhütten und andere große Werke mit Naturgas betrieben werden können. Nachdem in früherer Zeit dieses wertvolle Produkt verschleudert worden war (im Jahre 1888 wurden 750000 Millionen Kubikfuß Naturgas bei einem Preis von ca. 3 Cents pro 1000 Kubikfuß verbrannt), ist inzwischen ein rationeller Betrieb beim Erbohren neuer Erdgasquellen und der Verteilung des Gases an die Konsumenten eingerichtet worden. Dem letzteren Zweck dient ein Rohrnetz von 3000 engl. Meilen Länge, welches von rund 14000 Quellen gespeist rund 200000 Millionen Kubikfuß Naturgas im Werte von 30754957 Dollar befördert. 20000 Kubikfuß Gas sind äquivalent einer Tonne Steinkohle. Über 8000 industrielle Anlagen (darunter ca. 150 Eisen- und Stahlwerke und 360 Glashütten) sowie mehr als

500,000 Haushaltungen waren an Naturgasleitungen angeschlossen. Die wichtigsten Produktionsgebiete des Erdgases sind die Staaten Pennsylvanien, Westvirginia, Ohio und Indiana.

4. Steinkohlenteer.

Der Steinkohlenteer, heute das unentbehrliche Rohmaterial der blühenden Teerfarben- und verwandter anderer Industrien, war lange Jahrzehnte ein äußerst lästiges schwer verwertbares Nebenprodukt der Leuchtgasfabriken, welche in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts in England und später in den anderen Industrieländern begründet wurden. Den Teer zu verbrennen, bezw. zur Heizung der Retorten zu benutzen, war bei dem Mangel an geeigneten Feuerungsanlagen schwierig. Auch die Verwendung zum Anstreichen von Holz und Metallen wurde erst von dem Moment ab vorteilhaft, als man gelernt hatte die niedrig siedenden Anteile durch Abdampfen zu entfernen. Das Abdampfen des Teers, das auch zum Zweck der Fabrikation von Dachpappe betrieben wurde, geschah anfangs in offenen Gefäßen. Und obschon bereits 1815 Accum gezeigt hatte, daß man bei Vornahme dieser Operation in Destillationsblasen ein flüchtiges, als Ersatz für Terpentinöl brauchbares Öl erhielt, so gewann doch erst von 1846 ab Bronner in Frankfurt a. M. auf diese Weise das leichte Teeröl, aus welchem er Fleckenwasser bereitete, während er das Schweröl zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen empfahl. Diese letztere Verwendung fanden die Destillate des Steinkohlenteers bereits seit 1838 in England (Patent von Bethell).

Den entscheidenden Wendepunkt in der Geschichte des Steinkohlenteers bildet die Entdeckung der Anwesenheit des Benzols im Steinkohlenteer durch A. W. Hofmann (1845), in dessen Laboratorium dann Mansfield die Methode zur fabrikmäßigen Darstellung dieses Körpers und seiner nächsten Homologen ausarbeitete. Nachdem dadurch der Anstoß zur wissenschaftlichen und industriellen Erforschung und Verwertung der leichten Teeröle gegeben war, machte die erste Entdeckung einer Anilinfarbe durch Perkin im Jahre 1856 aus dem Steinkohlenteer ein gesuchtes und wertvolles Ausgangsmaterial für neue Zweige der chemischen Industrie, welche, begünstigt durch das lebhafteste Interesse, welches die wissenschaftlichen Chemiker dem Steinkohlenteer zuwandten, rasch zu einer außerordentlichen Blüte sich entwickelten. Die im Jahre 1868 erfolgte Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen durch Gräbe und Liebermann gab zum erstenmal den Anlaß zur industriellen Verwertung der hochsiedenden Bestandteile des Teers und auch das in den Mittelölen in reicher Menge vorhandene Naphtalin gewann seit der Entdeckung der Azofarbstoffe in den 1870er Jahren eine schnell wachsende Bedeutung.

Die rasche Entwicklung der Farbenindustrie ließ bald die Befürchtung wach werden, daß die Menge des in den Gasfabriken erzeugten Teers den steigenden Konsum an Benzol und Anthracen nicht mehr würde decken können. Daher erklären sich die Bestrebungen, durch Überhitzung von Braunkohlenteer-, Schieferteer- und Erdöldestillaten einen dem Steinkohlenteer gleichen Teer herzustellen. Die Möglichkeit dieser Umwandlung wurde infolge eines Preisausschreibens des Vereins zur Beförderung des Gewerbfließes im Jahre 1879 von verschiedenen Chemikern nachgewiesen.

Eine größere praktische Bedeutung haben aber diese Versuche nicht gewonnen. Boten doch die bei der Erzeugung der Koks entstehenden Destillationsprodukte, welche bis dahin nur als Brennmaterial verwertet worden waren, eine ungleich reichere und bequemere Quelle zur Gewinnung von Steinkohlenteer. Bereits im Jahre 1856 hatte der französische Ingenieur Knab einen Koksofen konstruiert, welcher die Gewinnung von Teer und Ammoniak gestattete. Aber trotzdem dieser Ofen bald nachher von Carvès noch wesentlich verbessert worden war, so blieb die Anwendung dieser Öfen doch eine sehr beschränkte. Erst das steigende Bedürfnis nach Benzol und Anthracen hat Veranlassung gegeben, der Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte erneute Aufmerksamkeit zu widmen. Die in dieser Richtung gemachten Fortschritte sind in Deutschland insbesondere von A. Hüssener, C. Otto, G. Hofmann und F. W. Lürmann, in England von J. Jameson und H. Simon herbeigeführt worden. Es ist, wie S. 146 näher auseinandergesetzt wurde, nicht nur gelungen, unter Erhöhung der Ausbeute an Koks einen mit dem früheren gleichartigen Koks zu erzeugen, sondern auch das bei der Destillation entstehende Ammoniak, den Teer und das Benzol zu gewinnen.

Der Vollständigkeit halber ist hier noch zu erwähnen die Gewinnung von Teer beim Betriebe von mit harten Steinkohlen beschiekten Hochöfen (vergl. S. 86), welche in Schottland eine gewisse Bedeutung hat, und bei der Erzeugung von Generatorgas, welche indes bisher noch ohne praktische Bedeutung zu sein scheint.

Über die Menge des gegenwärtig auf der Erde produzierten Steinkohlenteers sind keine genauen Zahlen bekannt. Einer Zusammenstellung von Lunge entnehmen wir die folgenden Angaben über die Menge des erzeugten Gasteers. Im Jahre 1883 betrug diese

in Großbritannien	in 452 Gaswerken	450000 t
„ Deutschland	„ 481 „	85000 t
„ Frankreich	„ 601 „	75000 t
„ Belgien	„ — „	50000 t
„ Holland	„ — „	15000 t
		<hr/> 675000 t

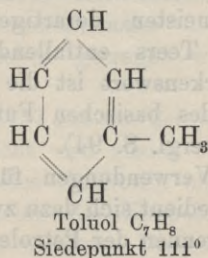
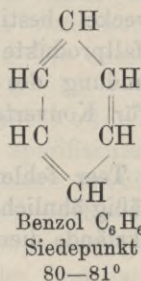
Wie wenig zuverlässig diese Zahlen indes sind, geht daraus hervor, daß verschiedene Autoren die Menge der in England zur Gasfabrikation in der Mitte der 80er Jahre verbrauchten Kohlen auf 9 bis 12 Millionen Tonnen und die Menge des erzeugten Teers auf 450000 bis 750000 t schätzen. Relativ gering ist die Menge des in den Vereinigten Staaten von Nordamerika erzeugten Gasteers. Sie betrug in den 1880er Jahren etwa 120000 t.

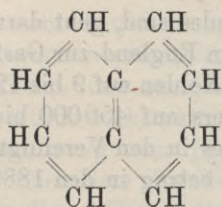
Vollkommen unbekannt sind die als Nebenprodukt bei der Kokerei gewonnenen Teermengen. Wie bedeutend dieselben aber sind, geht daraus hervor, daß allein in Oberschlesien im Jahre 1893 rund 70000 t Teer im Kokereibetriebe produziert wurden. In dem gleichen Bezirke wurden damals durch Auswaschen der Kokereigase etwa 1200 bis 1400 t Rohbenzol gewonnen.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlenteers.

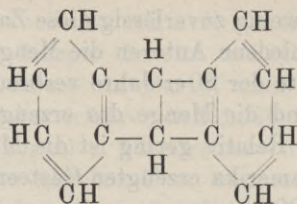
Der Steinkohlenteer bildet, gleichgültig, ob er bei der Gasfabrikation oder im Kokereibetriebe erhalten wurde, eine schwarze, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Das spezifische Gewicht schwankt von 1,1 bis 1,3. Im allgemeinen ist Koksteer spezifisch leichter als Gasteer, weil die Vergasungstemperatur eine niedere ist. Ferner ist ein aus jüngeren Kohlen erzeugter Teer leichter, als ein aus älteren Kohlen erhaltener.

In chemischer Beziehung stellt der Steinkohlenteer ein äußerst kompliziertes Gemenge von zahlreichen chemischen Individuen und Körperklassen dar. Wir können diese Substanzen einteilen in solche von indifferentem, basischem und saurem Charakter. Unter den indifferenten spielen die hervorragendste Rolle die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, das Benzol und seine Homologen, das Naphtalin und das Anthracen, welchen in erster Linie der Steinkohlenteer seine industrielle Bedeutung verdankt. Daneben kommen aber in untergeordneter Menge Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, indifferente sauerstoff-, schwefel-, stickstoffhaltige Substanzen vor. Die basischen Bestandteile des Steinkohlenteers gehören der Pyridin- und Chinolinreihe an, während die sauren Bestandteile wesentlich Phenole sind.

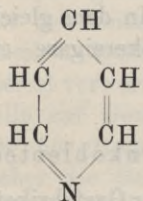




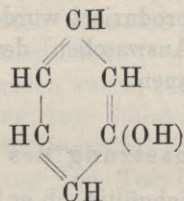
Naphtalin C₁₀H₈
Siedepunkt 218°
Schmelzpunkt 79°



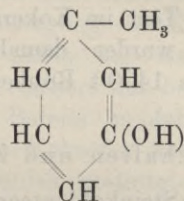
Anthracen C₁₄H₁₀
Siedepunkt 351°
Schmelzpunkt 213°



Pyridin C₅H₅N
Siedepunkt 115°



Phenol C₆H₅.OH
(Karbolsäure)
Siedepunkt 183°
Schmelzpunkt 43°



meta-Kresol C₇H₇.OH
bildet mit den zwei Isomeren
und einigen Homologen das
Kresol des Handels.

Verwendung des Steinkohlenteers ohne Destillation.

Wenngleich in den letzten beiden Jahrzehnten weitaus die überwiegende Menge des überhaupt erzeugten Steinkohlenteers der Destillation unterworfen wurde, so ist doch stets ein Teil des Teers in anderer Weise verwertet worden. Denn namentlich kleinere Gasanstalten haben bei ungünstigen Transportverhältnissen nicht immer die Möglichkeit, ihren Teer einer Teerdestillation zuzuführen. Bei einem weiteren Sinken der Teerpreise, wie es nach Einführung der Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte wahrscheinlich ist, wird die Notwendigkeit in steigendem Maße gegeben sein, den Teer direkt zu verwenden. Manche Verwendungsarten, wie diejenigen zum Anstrich, Imprägnieren, Herstellung von Dachpappe, zur Ruß- und Brikettfabrikation, werden zwar noch hier und da betrieben, doch sind für die meisten derartigen Zwecke bestimmte, bei der Destillation des Teers entfallende Abfallprodukte viel geeigneter (s. unten). Bemerkenswert ist die Verwendung des Steinkohlenteers zur Darstellung des basischen Futters für Konverter bei der Flußeisenfabrikation (vergl. S. 94).

Wo andere Verwendungen für den Teer fehlen, wird derselbe verbrannt. Man bedient sich dazu zweckmäßig ähnlicher Einrichtungen, wie sie zum Verbrennen der Petroleumrückstände dienen, also z. B. der sog. Forsunka (S. 161).

Destillation des Steinkohlenteers.

Weitaus die größte Menge des überhaupt produzierten Steinkohlenteers wird zum Zwecke der Darstellung von künstlichen Farbstoffen, Arzneimitteln usw. der Destillation unterworfen. Die Menge des der Destillation unterworfenen Teers schätzte G. Schultz in der Mitte der 80er Jahre

in England auf ca.	400000 t
„ Deutschland auf ca.	65000 t
„ Frankreich auf ca.	60000 t
„ Belgien auf ca.	50000 t
„ Holland auf ca.	15000 t
	<hr/>
	590000 t

Inwieweit die Menge des der Destillation unterworfenen Teers in der Zwischenzeit gestiegen ist, entzieht sich jeder Beurteilung. So viel ist indes klar, daß seit Einführung der Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte (einschließlich der Benzolgewinnung aus Kokereigasen) erheblich größere Teermengen zur Destillation verfügbar sind.

Der Destillation des Teers muß eine möglichst vollkommene Entwässerung desselben vorangehen, welche durch längeres Lagern erreicht und unter Umständen durch schwaches Erwärmen begünstigt wird. Die Destillation erfolgt in geräumigen Blasen von Kesselblech, welche eingemauert werden. Die Blasen (siehe umstehende Fig. 59) sind mit je einer Öffnung zum Einfüllen des Teers und zum Abführen der Destillationsprodukte versehen; sie haben ferner ein Mannloch, welches die Reinigung der Blasen ermöglicht, und ein Ablaßrohr für den Destillationsrückstand. Die Destillate kondensieren sich in einem eisernen Schlangenkühler. Das Heizen erfolgt durch direkte Feuerung mit Kohlen oder Koks; um eine regelmäßige Destillation zu erzielen, wird zuweilen ein Rührwerk angewandt oder Wasserdampf eingeleitet. In der Regel werden vier Fraktionen aufgefangen:

1. Das Leichtöl wird so lange aufgefangen, als eine Probe des übergehenden Öls noch auf Wasser schwimmt. Zu Beginn der Destillation geht stets noch Ammoniakwasser über, das von dem aufschwimmenden Öle durch Abheben getrennt wird. Das Leichtöl siedet etwa von 80° bis 170°.

2. Das Mittelöl oder Karbolöl hat ein demjenigen des Wassers nahezu gleiches spezifisches Gewicht und siedet etwa bis 240°. Da es neben viel Phenol reichlich festes Naphtalin enthält, so muß das Kühlwasser während der Destillation des Karbolöls allmählich auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Dieses gilt in erhöhtem Maße während der Destillation

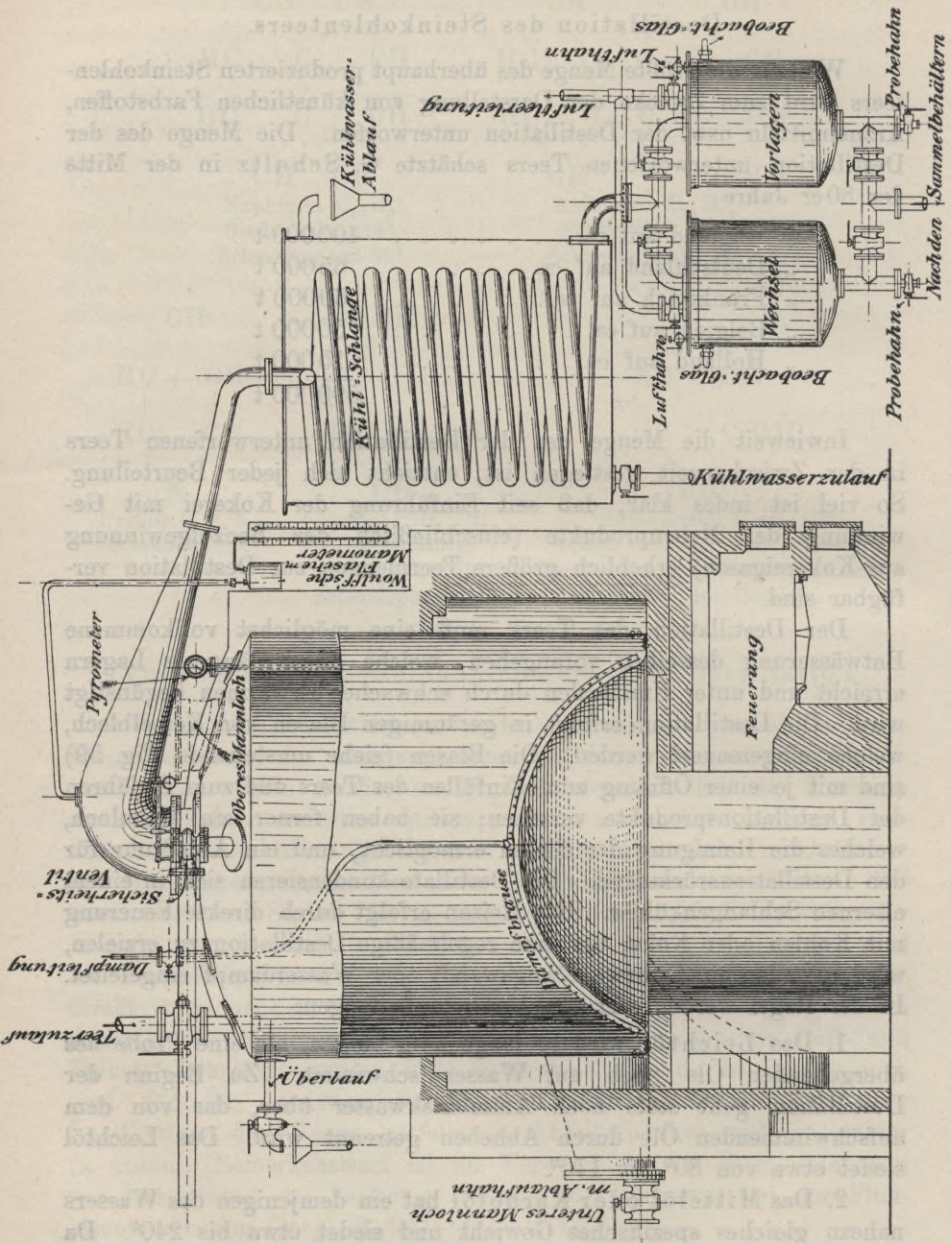


Fig. 59. Teerdestillation.

3. des Schweröls. Als Schweröl werden diejenigen Anteile aufgefangen, welche schwerer sind als Wasser. Die etwa von 270° ab siedenden Teile des Schweröls werden getrennt aufgefangen als

4. Anthracenöl. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Anthracen übergeht. Um die bei dem hohen Siedepunkte dieser Fraktion unvermeidlichen Zersetzungen zu vermeiden, wird die Destillation des Anthracenöls entweder unter Einblasen von Wasserdampf oder in neuerer Zeit mit gutem Erfolge im Vakuum ausgeführt.

Das in der Destillationsblase verbleibende Pech wird noch warm aus der Blase in Bassins abgelassen (Hartpech). Will man ein weicheres Pech herstellen, so setzt man dem noch heißen Hartpech diejenigen Öle zu, welche nach dem Auskristallisieren und Abfiltrieren des Anthracens aus dem Anthracenöl entfallen.

Weitere Verarbeitung der Destillate.

a. Leichtöl.

Das Leichtöl enthält alle diejenigen Bestandteile des Steinkohlenteers, welche unterhalb des Naphtalins sieden, in überwiegender Menge indes die unter 180° siedenden. Um eine Trennung dieser Bestandteile zu erzielen, wird in der Regel zuerst eine fraktionierte Destillation in einem Kolonnenapparate vorgenommen, bei welchem ein etwa bis 120° siedender, wesentlich aus Benzol und Toluol bestehender Vorlauf und eine oder mehrere höher siedende Fraktionen abgenommen werden. Der Blasenrückstand und die zuletzt überdestillierten Fraktionen enthalten die Hauptmenge des noch im Leichtöl enthaltenen Phenols, werden also mit dem Karbolöl weiter verarbeitet.

Die auf Benzol und seine Homologen zu verarbeitenden Destillate werden, sofern sie Phenole enthalten, mit verdünnter Natronlauge, sodann behufs Gewinnung der Pyridinbasen, welche in der Regel wenige Prozente des Leichtöls ausmachen, in mit Blei ausgeschlagenen Mischern (vergl. Fig. 56 S. 168) mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Die Mischung der Öle mit der Säure erfolgt entweder durch Rühren mit Druckluft oder mittels mechanischer Rührwerke. Die schwefelsaure Lösung wird durch einen im Boden des Mischgefäßes angebrachten Hahn abgezogen.

Die aus den schwefelsauren Lösungen durch Alkalien abgeschiedenen Pyridinbasen werden durch Rektifikation gereinigt. Sie haben technische Bedeutung erlangt, einmal infolge ihrer Verwendung zur Denaturierung von Spiritus, dann auch als Kristallisationsmittel zur Anreicherung des Rohanthracens (vergl. unten).

Um aus den indifferenten, unter 120° siedenden Bestandteilen des Leichtöls, dem sog. Rohbenzol, reines Benzol herzustellen, wird das Rohbenzol mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Die Schwefelsäure entzieht dem Rohbenzol die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und einen Teil des Thiophens. Die mit den sog. Säureharzen beladene Schwefelsäure wird von dem überstehenden Benzol getrennt. Die

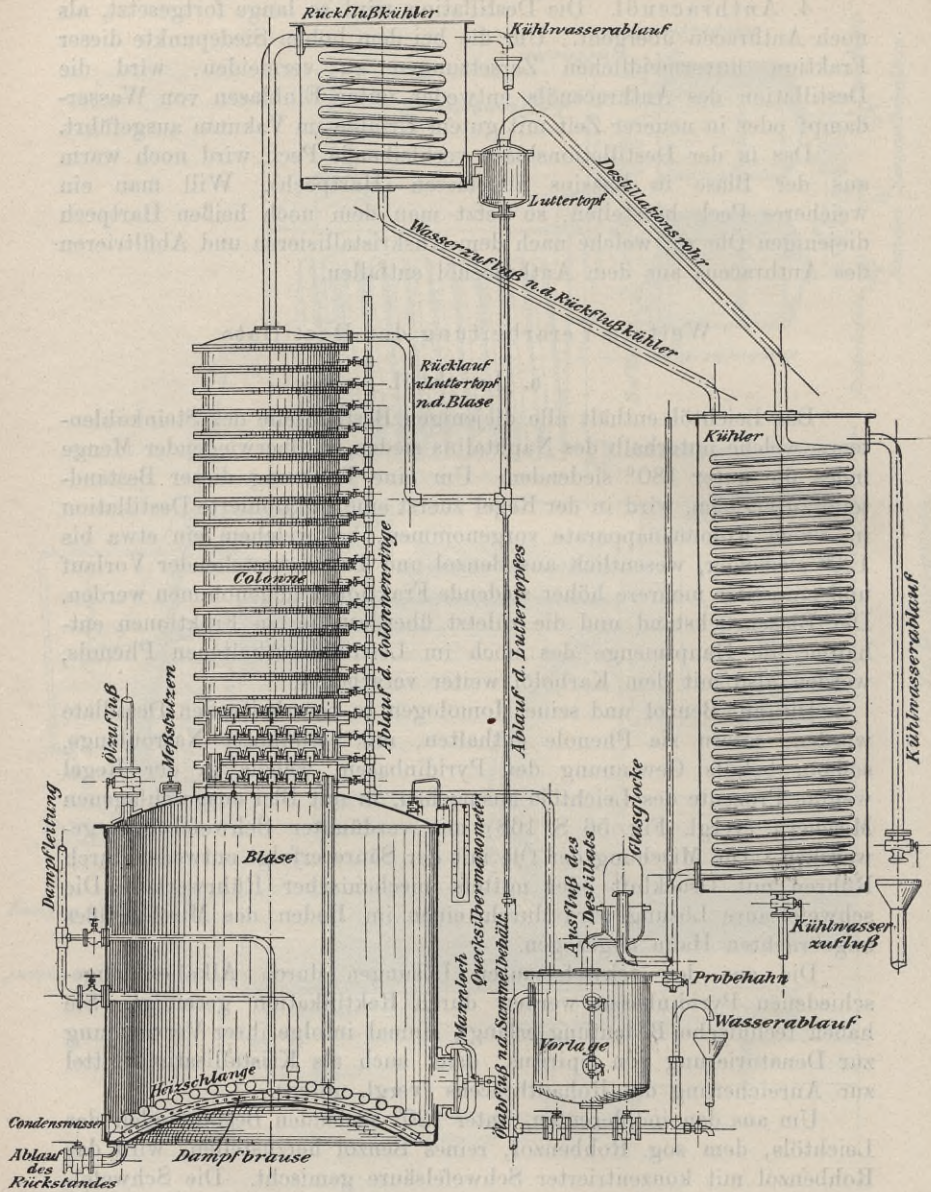


Fig. 60. Kolonnenapparat (Glockenkolonne).

durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Harze, werden nach der Neutralisation mittels Kalk verbrannt.

Das über der Schwefelsäure stehende Benzol wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen und zunächst mit Wasserdampf übergeblasen und dann in gut wirkenden Kolonnenapparaten (Fig. 60) einer sorgsam fraktionierten Destillation unterworfen; die Heizung der Blasen erfolgt meist durch eingeführte Dampfschlangen. Nur auf diese Weise gelingt es, den stets im Rohbenzol enthaltenen Schwefelkohlenstoff als Vorlauf herauszunehmen. Das Benzol kommt in den Handel entweder als sog. Kristallbenzol, vollständig innerhalb eines Grades bei $80-81^{\circ}$ destillierend und bei Winterkälte zu einem Kristallkuchen erstarrend; oder als sog. 90er Benzol, zu 90% bis 100° siedend. Das in den Teerdestillationen hergestellte Benzol enthält vielfach noch Thiophen, eine dem Benzol sehr ähnliche Schwefelverbindung C_4H_4S . Letzteres wird erforderlichenfalls durch weiteres Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt.

In ähnlicher Weise wie das Benzol wird auch das Toluol in den Teerdestillationen in ganz oder nahezu reinem Zustande durch Waschen mit Schwefelsäure und fraktionierte Destillation dargestellt.

Die weiteren Homologen des Benzols, nämlich die 3 isomeren Xylole (Dimethylbenzole) und Cumole (Trimethylbenzole) werden nur ausnahmsweise in reinem Zustand abgeschieden. Dagegen werden sowohl das Rohxylol (um $130-150^{\circ}$ siedend) und die um $150-200^{\circ}$ siedenden Teerkohlenwasserstoffe, welche in größerer Menge aus dem Mittelöl erhalten werden, als Lösungsmittel von Harzen, Fetten u. dergl. benutzt; auf die Verwendung der letztgenannten Kohlenwasserstoffe zum Auswaschen des Benzols aus den Koksofengasen wurde bereits S. 152 hingewiesen.

b. und c. Mittelöl und Schweröl.

Mittel- und Schweröl werden behufs Trennung der Bestandteile jedes für sich einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei außer einem zum Leichtöl gehenden Vorlauf und einem zum Anthracenöl gehenden Nachlauf zwei Fraktionen erhalten werden, eine wesentlich von 180° bis 200° siedende, welche das Phenol und die isomeren Kresole enthält (Karbolöl) und eine über 200° siedende, wesentlich aus Naphtalin bestehende (Naphtalinöl).

Dem Karbolöl werden die Phenole durch partielles Ausziehen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Das Phenol als stärkere Säure wird von der Natronlauge früher aufgenommen, wie die Kresole. Die Phenol- bzw. Kresolnatronlauge wird behufs Entfernung der anhaftenden Kohlenwasserstoffe klar gedampft, worauf das Phenol bzw. die Kresole durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlensäuregas ausgefällt werden.

Das Phenol und die Kresole werden durch Destillation entwässert und gereinigt.

Das Phenol, im täglichen Leben meist Karbolsäure genannt, ist in reinem Zustand eine weiße feste Masse, welche bei 40° schmilzt und beim Aufbewahren eine rötliche Farbe anzunehmen pflegt. Die Karbolsäure ist eines der wichtigsten Desinfektionsmittel und wird für diese Verwendung in viel Wasser gelöst. Wo es sich um die Desinfektion größerer Räume (Kloaken, Kanäle) handelt, verwendet man an Stelle der teuren Karbolsäure die homologen Kresole und zwar entweder mit Ätzkalkpulver gemischt als „Karbolkalk“ oder in einer wässrigen Lösung, wie solche durch Auflösung von Kresol in Seifenlösungen hergestellt und unter verschiedenen Namen wie Lysol, Kresolin, Kresol-Raschig, vertrieben werden; auch Harzseifen benutzt man um Kresole zu emulgieren (Kreolin). Dieselben lösen sich auch in salicylsaurem Natron (Solveol) und vielen anderen Salzen.

Die von den Phenolen befreiten Öle, welche noch basische Bestandteile enthalten, kommen als „Putzöl“ zur Verwendung.

Dem Naphtalinöl wird das auskristallisierte Naphtalin durch Filterpressen entzogen. Das geschmolzene Rohnaphtalin wird durch successive Behandlung mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, dann nochmals destilliert. In den Handel wird es entweder in destilliertem oder sublimiertem Zustande gebracht.

Dem vom Rohnaphtalin abfiltrierten Öle werden beim Behandeln mit Natronlauge Phenol und seine Homologen, durch Säuren die Chinolinbasen entzogen. Doch unterbleibt diese Behandlung in der Regel, weil für die entfallenden Produkte keine ausgedehnte Verwendung existiert und es werden die Schweröle nach Entfernung des Naphtalins insbesondere zum Imprägnieren von Holz (Eisenbahnschwellen) benutzt.

d. Anthracenöl.

Das aus dem Anthracenöl auskristallisierende Rohanthracen wird durch Filterpressen isoliert. Die ablaufenden Öle geben bei starker Kälte in der Regel noch eine zweite minder wertvolle Kristallisation und werden nach nochmaligem Filtrieren teils zur Herstellung von Weichpech usw. benutzt, teils als Anthracenöl für Zwecke der Holzimprägnation, des Anstrichs (Karbolineum) usw. in den Handel gebracht. Das Anthracenöl besteht aus einem Gemisch neutraler, saurer und basischer Substanzen.

Das Rohanthracen besteht aus einem Gemenge von Anthracen (ca. 30%) mit Karbazol, Phenanthren, Fluoren und anderen Substanzen, unter denen das meist nur in geringer Menge vorkommende, aber für die Verwendung des Anthracens sehr störende Paraffin hervorzuheben ist. Das Rohanthracen wird zur weiteren Reinigung entweder aus höher siedenden Benzolkohlenwasserstoffen umkristallisiert, wobei Phenanthren, Fluoren und andere Verunreinigungen in Lösung bleiben,

oder zweckmäßiger aus Pyridinbasen, welche neben den genannten Verunreinigungen auch das Karbazol in Lösung halten und die Herstellung eines 80 bis 90% Anthracens gestatten. Aus den beim Umkristallisieren des Anthracens erhaltenen Mutterlaugen können die Begleiter des Rohanthracens isoliert werden, von denen indes zurzeit noch keiner eine größere technische Bedeutung erlangt hat.

e. Verwendung des Peches.

Bei der Destillation des Teers hinterbleibt ein in der Wärme flüssiger, schwarzer Rückstand, das Pech. Das erkaltete Pech ist um so weicher, je weniger weit die Destillation fortgesetzt wurde. Da man gegenwärtig stets den Teer so weit abdestilliert, bis das Anthracen übergetrieben ist, so wird direkt stets „Hartpech“ erhalten, das erforderlichenfalls durch Zusatz von filtriertem Anthracenöl weicher gemacht wird. Das Pech ist ein Gemenge von eigentlichem Kohlenstoff und kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen.

Die wichtigste Verwertung des Peches ist diejenige zur Herstellung von Steinkohlen-Briketts, welche durch Mischen von Kleinkohle oder Kokspulver mit einigen Prozent Pech gewonnen werden. Auch in der Kokerei findet Pech eine zweckmäßige Verwertung, um, in geringer Menge zugesetzt, das Backen der Kohle zu begünstigen. Lösungen von Pech in Abfallölen der Naphtalin- oder Phenolfabrikation dienen als Firnisse zum Lackieren von Eisen oder Holz. Eine wichtige Verwendung erfährt das Pech schließlich noch als Straßenpflaster, sowie zur Fabrikation von Asphaltpapier und Dachpappe. Zu letzterem Zwecke werden auch alle in den Teerdestillationen entfallenden Abfallöle und Blasenrückstände benutzt (Dachlack), sofern sie nicht zur Rußfabrikation dienen. Die letztere beruht darauf, daß derartige Abfälle der Teerdestillationen bei mangelnden Luftzutritt entzündet werden. Die stark rußenden Verbrennungsgase treten in Kammern, in welchen sich der Ruß ablagert.

f. Quantitative Zusammensetzung des Steinkohlenteers

Die Ausbeuten an den wichtigeren Bestandteilen des Teers sind ziemlich weiten Schwankungen unterworfen, die sich aus der verschiedenen Herkunft des Teers und der Verschiedenheit der Fabrikationsmethoden erklären.

Rheinischer Teer lieferte

gereinigtes Benzol	1,00%
reines Anthracen	0,33 „
„ Naphtalin	2,00 „
Teeröle	30,00 „
Pech	60,00 „
Ammoniakwasser	2 bis 10,00 „

Der Teer der Berliner Gasanstalten lieferte im Durchschnitt:

Benzol und Toluol	0,8 %
andere wasserhelle Öle	0,6 „
kristallisiertes Phenol	0,2 „
Kresol usw.	0,3 „
Naphtalin	3,7 „
Schweröle zur Holzimprägnierung.	24,0 „
Anthracen (rein)	0,2 „
Pech	55,0 „
Wasser und Verlust	15,2 „
	<hr/>
	100,0 %

Oberschlesischer Kokereiteer lieferte im Durchschnitt mehrere Jahre 20% Anthracenöl und daraus ein Quantum Anthracen, welches, umgerechnet auf Reinanthracen, einem Gehalt des Teers an Anthracen von 0,5 bis 0,7% entspricht.

Verschiedene Sorten ober-schlesischen Teers lieferten 0,5 bis 2,2% Benzol.

Eine deutsche Teerdestillation hatte im Jahre 1893 bei gleichzeitiger Verarbeitung von Gas- und Kokereiteer folgende Ausbeuten an fertigen Produkten, ausgedrückt in Prozenten des verarbeiteten Teers:

Benzol-Toluol	0,22
Xylol und höher bis 200° siedende, neutrale Öle	0,62
Phenol	0,4
Kresol	1,13
Naphtalin	6,4
Reinanthracen	0,44

Dazu ist zu bemerken, daß der Gehalt der Teere an Kresol und Naphtalin höher ist als die hier verzeichnete Ausbeute, da keine vollkommene Isolierung dieser beiden Produkte stattfand. Der wahre Gehalt an Kresol dürfte etwa 2%, derjenige an Naphtalin 9 bis 10% betragen.

Die in der angeführten Weise aus dem Steinkohlenteer ab-geschiedenen Kohlenwasserstoffe und Phenole bilden das Rohmaterial für die modernen Fabrikationszweige, welche Teerfarbstoffe sowie eine Reihe von für die Pharmazie, Parfümerie und Photographie wichtigen Produkten herstellen. Diese Erzeugnisse werden aber in der Regel nicht in einer Operation aus den betreffenden Teerbestandteilen gewonnen und so ist es am Platze zunächst in einem besonderen Kapitel zu behandeln die

5. Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation.

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß aus verschiedenen aromatischen Substanzen durch analoge Operationen auch analoge Derivate hergestellt werden können, welche dann gewisse Eigenschaften, die

durch die Einführung der betreffenden Atomgruppe bedingt sind, gemeinsam haben.

Diese Operationen

1. des Nitrierens d. h. der Einführung der Nitrogruppe NO_2 an Stelle eines Wasserstoffatoms,
2. des Amidierens d. h. der Reduktion der Nitrogruppe NO_2 zur Amidogruppe NH_2 , wodurch die Verbindung basische Eigenschaften erhält, also mit Säuren Salze bildet usw.,
3. des Methylierens d. h. des Ersatzes der Wasserstoffatome in einer Amidogruppe durch die Methylgruppe CH_3 ,
4. des Sulfierens d. h. der Einführung der Sulfogruppe SO_3H , welche der Verbindung den Charakter einer Säure verleiht,
5. des Ersatzes der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe OH sollen zunächst an einigen Beispielen erläutert werden.

Nitrobenzol.

Das Nitrieren des Benzols wird unter Benutzung des in Fig. 61 abgebildeten Apparats in folgender Weise angeführt. Ein gußeisernes mit einem Rührwerk versehenes Gefäß *b*, welches in einem Behälter steht, in dem kaltes Wasser zirkuliert, wird mit Benzol (100 Teile) beschickt; man läßt nunmehr die aus einem Gemenge von Salpetersäure (105 Teile) und Schwefelsäure (160 Teile) bestehende Nitriersäure unter beständigem Rühren so langsam aus einem Behälter zulaufen, daß die Flüssigkeit nicht wärmer als 25° wird; zur Temperaturmessung dient das Thermometer *e*. Erst zum Schluß stellt man das Kühlwasser ab, so daß die Flüssigkeit etwa $70\text{--}80^\circ$ warm wird. Nunmehr ist alles Benzol nitriert und die Salpetersäure fast völlig verbraucht; die Schwefelsäure dagegen hat das bei der Reaktion

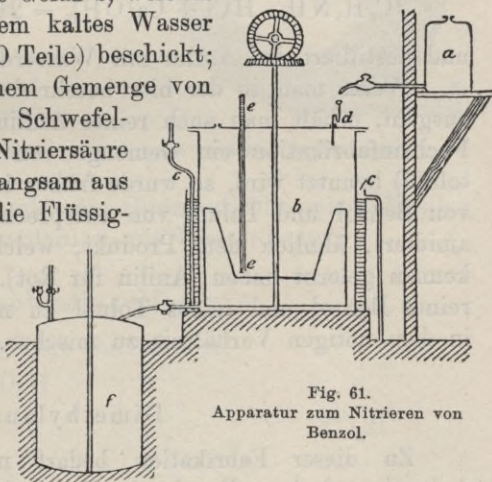
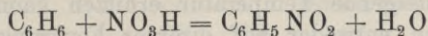


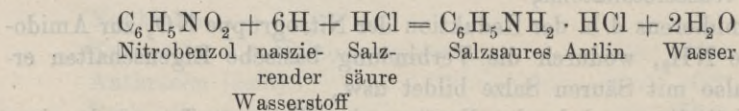
Fig. 61.
Apparat zum Nitrieren von Benzol.



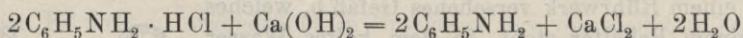
entstehende Wasser gebunden. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit in ein tieferstehendes Gefäß *f* fließen, trennt Nitrobenzol und Schwefelsäure, wäscht das untere Öl mit Wasser und treibt es zur Reinigung mit Wasserdampf über, wobei kleine Mengen von Dinitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ zurückbleiben.

Anilin $C_6H_5NH_2$.

Um Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren, muß man dasselbe mit sogenanntem naszierendem Wasserstoff behandeln, d. h. mit dem Gemenge eines Metalls mit verdünnter Säure:



außerdem muß man dabei gut rühren, denn das in Wasser unlösliche Nitrobenzol würde im anderen Falle nicht innig genug mit dem Reduktionsmittel in Berührung kommen. Man bringt also das Nitrobenzol mit etwas Wasser in einen gußeisernen mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Behälter, erwärmt es durch Einleiten von Wasserdampf, gibt Salzsäure zu und trägt allmählich eine dem Nitrobenzol an Gewicht gleich kommende Menge Eisenpulver ein. Wenn alles Nitrobenzol verbraucht ist, enthält die Reaktionsflüssigkeit außer Eisenchlorür $FeCl_2$ salzsaurer Anilin $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. Man zerlegt dieses Salz durch Zusatz von Kalkmilch:



und destilliert das Anilin mit Wasserdampf über.

Wenn man in der hier beschriebenen Weise von reinem Benzol ausgeht, erhält man auch reines Anilin (Blauanilin). Da aber bei der Fuchsinfabrikation ein Gemenge von Anilin und Toluidin (Amidotoluol) benutzt wird, so wurde früher in großem Umfang ein Gemenge von Benzol und Toluol von entsprechendem Siedepunkt nitriert und amidiert, ähnlich dem Produkt, welches wir oben als 90^{er} Benzol kennen gelernt haben (Anilin für Rot). Rationeller erscheint er indes reines Benzol und reines Toluol zu nitrieren und die reinen Basen in dem nötigen Verhältnis zu mischen.

Dimethylanilin.

Zu dieser Fabrikation bedarf man eines sog. Autoklaven d. h. eines hohem Druck standhaltenden Apparats, in welchen man flüchtige Substanzen — hier den Methylalkohol — auf eine ihren Siedepunkt übersteigende Temperatur erhitzen kann. Ein Autoklav besteht aus einem entweder auf direkter Feuerung oder im Ölbad geheizten Stahlguß-Kessel, auf welchen ein eiserner Deckel aufgeschraubt wird. Der Deckel enthält Öffnungen, durch welche ein Thermometer und ein Rührwerk eingeführt werden können. Ein aufgeschraubtes Manometer erlaubt den Druck zu messen; in der Regel ist außerdem ein Sicherheitsventil angebracht.

Zur Methylierung des Anilins erhitzt man im Autoklaven salzsaures Anilin mit reinem Methylalkohol 4 bis 5 Stunden lang über freiem Feuer, wobei der Druck 25—28 Atmosphären beträgt,

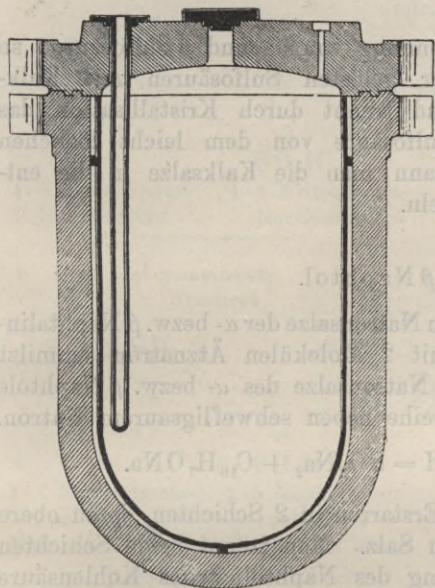
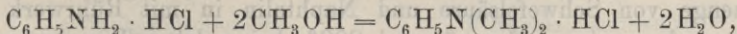


Fig. 62a. Autoklav für direkte Heizung

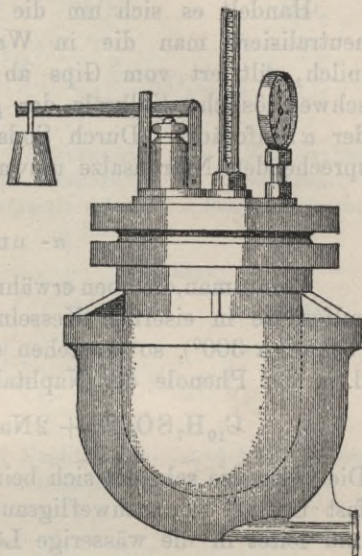


Fig. 62b. Autoklav für Ölbadheizung.

zerlegt das im Wasser gelöste salzsaure Dimethylanilin mit Kalkmilch und reinigt die Base durch Destillation mit Wasserdampf.

α - und β -Naphthalinsulfosäure.

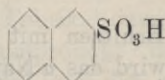
Das Naphthalin bildet 2 isomere Sulfosäuren;



Naphthalin 1)

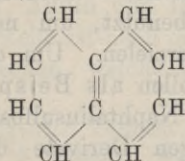


α Naphthalinsulfosäure



β Naphthalinsulfosäure

1) Das Naphthalin C_{10}H_8 hat, wie schon S. 180 erwähnt die Formel



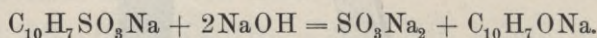
Der Kürze halber benutzt man hierfür das obige Schema.

Beide entstehen, wenn man geschmolzenes Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure anhaltend rührt; da indes für die α Sulfosäure (bezw. das α Naphtol) wenig Bedarf vorliegt, so erhitzt man das Gemenge von Schwefelsäure und Naphtalin in mit Rührwerk versehenen Apparaten auf annähernd 200° , bei welcher Temperatur nur β Sulfosäure entsteht.

Handelt es sich um die Trennung von α - und β Sulfosäure, so neutralisiert man die in Wasser gelösten Sulfosäuren mit Kalkmilch, filtriert vom Gips ab und trennt durch Kristallisation das schwer lösliche Kalksalz der β Sulfosäure von dem leicht löslichen der α Sulfosäure. Durch Soda kann man die Kalksalze in die entsprechenden Natronsalze umwandeln.

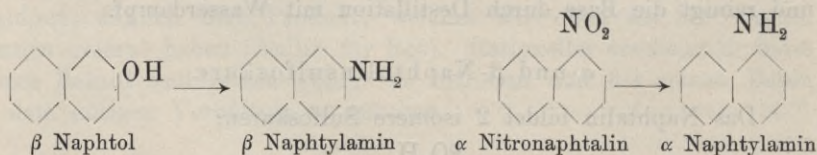
α - und β Naphtol.

Wenn man die oben erwähnten Natronsalze der α - bzw. β Naphtalin-sulfosäure in eisernen Kesseln mit 2 Molekülen Ätznatron schmilzt (bei etwa 300°), so entstehen die Natronsalze des α - bzw. β Naphtols d. h. der Phenole der Naphtalinreihe neben schwefligsaurem Natron.



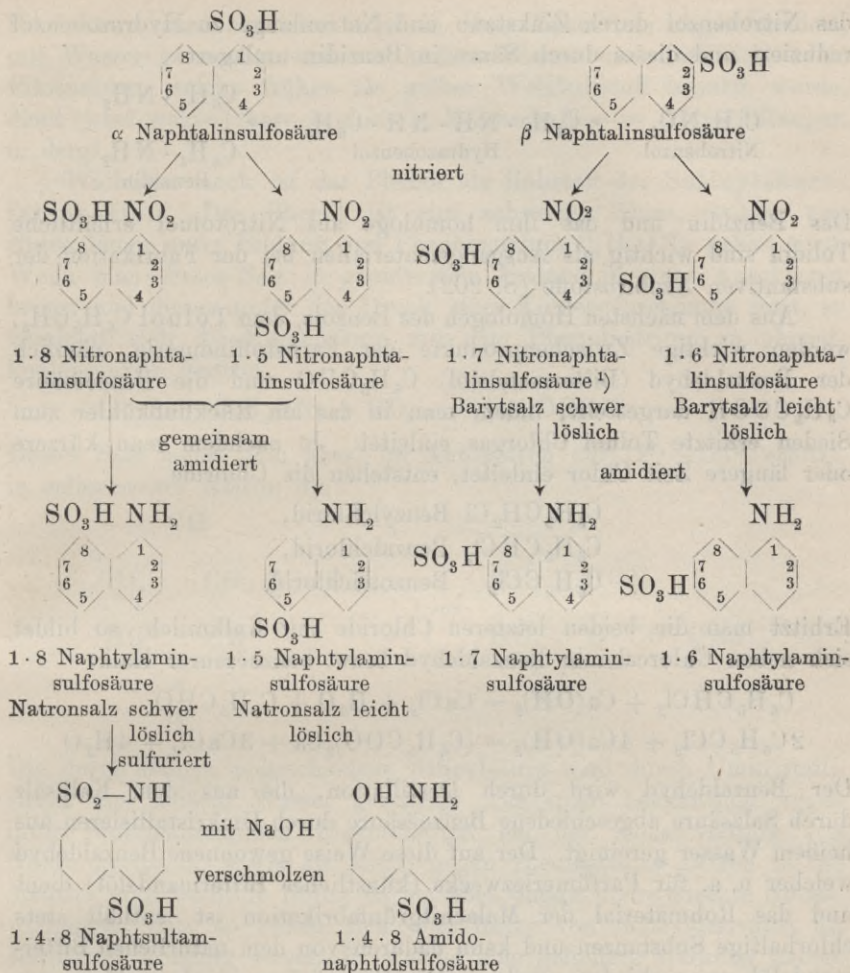
Die Schmelze scheidet sich beim Erstarren in 2 Schichten, deren obere fast frei ist von schwefligsaurem Salz. Man trennt beide Schichten und leitet in die wässrige Lösung des Naphtolnatrons Kohlensäure ein. Das ausgeschiedene Naphtol wird von der entstandenen Soda-lösung abfiltriert.

Beiläufig sei hier erwähnt, daß aus β Naphtol auch β Naphtylamin



durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoklaven fabriziert wird. Dagegen wird das α Naphtylamin aus dem beim Nitrieren des Naphtalins entstehende α Nitronaphtalin durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure in der typisch oben beschriebenen Art hergestellt.

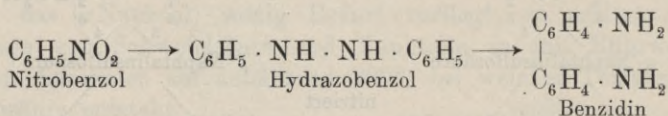
Diese typischen Operationen werden in der mannigfaltigsten Abwechslung immer wieder benutzt, um neue Zwischenprodukte und damit neue Farbstoffe zu erzielen. Um die Art, wie da gearbeitet wird, zu charakterisieren, sollen als Beispiel in einer Tabelle einige von den erwähnten beiden Naphtalinsulfosäuren abgeleiteten, für die Teerfarbenindustrie wichtigen Derivate des Naphtalins aufgeführt werden:



Nachdem im vorstehenden gewisse typische, häufig in den verschiedensten analogen Einzelfällen benutzte Fabrikationsmethoden besprochen wurden, sollen die sonstigen Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation in der Art behandelt werden, daß von den einzelnen Rohmaterialien, wie sie der Steinkohlenteer bietet, ausgegangen wird. Die technisch wichtigsten, vom Benzol sich ableitenden Zwischenprodukte, das Nitrobenzol, Anilin und Dimethylanilin, wurden schon oben erwähnt. An dieser Stelle ist noch die Gewinnung des Benzidins aus Nitrobenzol zu besprechen, welche in der Art erfolgt, daß man

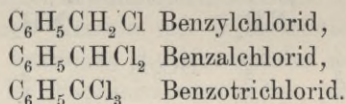
1) In diesen und den folgenden Formeln steht, wie ersichtlich die Sulfo-
gruppe SO_3H unverändert in β Stellung. Man beginnt nur die Zählung mit
der Nitro- beziehungsweise Amidogruppe.

das Nitrobenzol durch Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrazobenzol reduziert und dieses durch Säure in Benzidin umlagert:

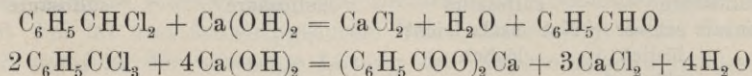


Das Benzidin und das ihm homologe aus Nitrotoluol erhaltliche Tolidin sind wichtig als Ausgangsmaterialien bei der Fabrikation der substantiven Azofarbstoffe (S. 202).

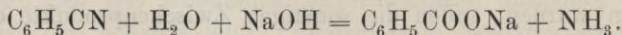
Aus dem nächsten Homologen des Benzols, dem Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, werden wichtige Zwischenprodukte der Farbstoffindustrie, nämlich der Benzaldehyd (Bittermandelöl) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und die Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dargestellt, indem man in das am Rückflußkühler zum Sieden erhitzte Toluol Chlorgas einleitet. Je nachdem man kürzere oder längere Zeit Chlor einleitet, entstehen die Chloride



Erhitzt man die beiden letzteren Chloride mit Kalkmilch, so bildet sich neben Chlorcalcium Benzaldehyd bzw. benzoësaurer Kalk:



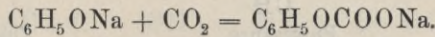
Der Benzaldehyd wird durch Destillation, die aus dem Kalksalz durch Salzsäure abgesehene Benzoësäure durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Der auf diese Weise gewonnene Benzaldehyd welcher u. a. für Parfümeriezwecke (künstliches Bittermandelöl) dient und das Rohmaterial der Malachitgrünfabrikation ist, enthält stets chlorhaltige Substanzen und kann dadurch von dem natürlichen Bittermandelöl unterschieden werden. Die Benzoësäure wird in kleinerem Umfang auch durch Verseifung des in dem Mittelöl des Steinkohlenteers vorkommenden Benzonitrils $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ gewonnen:



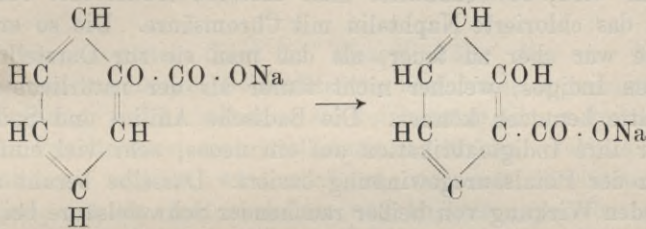
Aus dem Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ wird durch Nitrieren mit wenig Salpeterschwefelsäure in unbedeutenden Mengen Nitrophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$, in sehr erheblichen Mengen aber Pikrinsäure $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array}$ gewonnen. In letzterem Falle läßt man in eine Lösung von Phenol in konzentrierter Schwefelsäure, welche sich in einem eisernen, mit Rührwerk versehenen Trog befindet, die nötige Menge Salpetersäure langsam zufließen. Die beim Erkalten der Reaktionsmasse auskristallisierte

Pikrinsäure wird abfiltriert oder in einer Zentrifuge abgeschleudert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Pikrinsäure, welche früher als gelber Wollfarbstoff benutzt wurde, dient jetzt wegen ihrer explosiven Eigenschaften zu Granatfüllungen u. dergl.

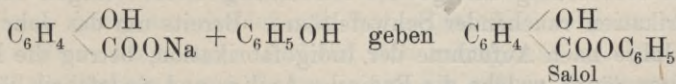
Wichtiger noch ist das Phenol als Rohstoff der Salicylsäurefabrikation. Das Phenol ist eine schwache Säure, welche von Natronlauge unter Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa gelöst wird. Wenn man dieses Salz in gepulvertem Zustand in einen Autoklaven bringt und diesen unter den Druck einer Kohlensäurebombe setzt, so vereinigt sich die Kohlensäure mit dem Phenolnatrium zu phenolkohlensaurem Natron.



Dieses Salz lagert sich aber, im Autoklaven auf 120—130° erhitzt, in salicylsaures Natron um:



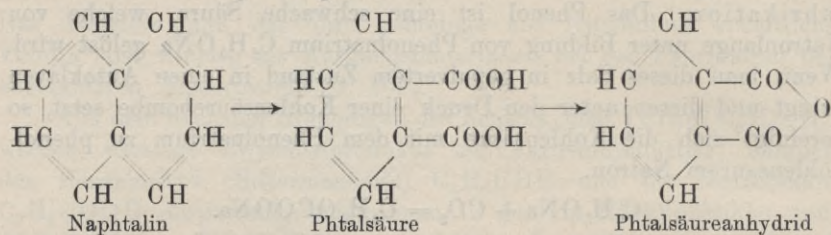
Die durch Säuren abgeschiedene Salicylsäure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Sie spielt bekanntlich wegen ihrer fäulnishindernden Eigenschaften bei der Konservierung von Nahrungsmitteln, sowie als Mittel gegen rheumatische Leiden in der Medizin eine wichtige Rolle; da sie aber einige unerwünschte Nebenwirkungen hat, so haben sich eine Reihe von Salicylderivaten als Heilmittel Eingang verschafft, welche eine gelindere Wirkung haben. Beispielsweise wird das Salol (Salicylsäurephenylester) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Phenol und salicylsaurem Natron hergestellt.



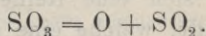
Andere Ester der Salicylsäure finden als künstliche Riechstoffe Verwendung, seitdem man weiß, daß manche ätherischen Öle Salicylsäuremethylester $C_6H_4 \begin{array}{l} \langle \text{OH} \\ \backslash \text{COOCH}_3 \end{array}$ enthalten. Erheblich wichtiger ist indes die Salicylsäure als Zwischenprodukt der Teerfarbenfabrikation.

Die vielseitigste Verwendung als Rohstoff der Teerfarbenindustrie findet ohne Zweifel das Naphtalin, das ja auch in größerer Menge

im Teer vorkommt als irgend ein anderer Kohlenwasserstoff. Auf die Fabrikation von α - und β -Naphthol und α - und β -Naphthylamin und deren zahllose industriell wichtige Derivate wurde bereits oben hingewiesen. Hier ist noch der Oxydation des Naphthalins zu Phtalsäureanhydrid sowie der Beziehungen des Naphthalins zu dem künstlichen Indigo zu gedenken.

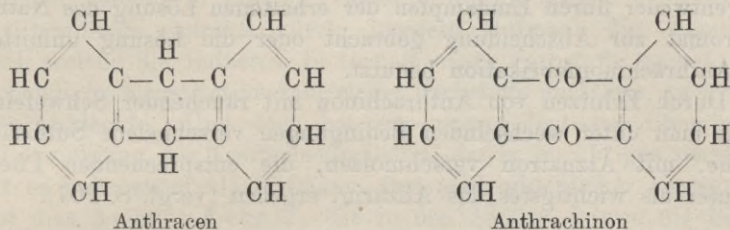


Da das Naphthalin selbst nur sehr schwierig von Oxydationsmitteln angegriffen wird, so behandelte man dasselbe früher mit Chlor und oxydierte das chlorierte Naphthalin mit Chromsäure. Die so erhaltene Phtalsäure war aber zu teuer, als daß man sie zur Darstellung des künstlichen Indigos, welcher nicht teurer als der natürliche werden durfte, hätte benutzen können. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat daher ihre Indigofabrikation auf ein neues, sehr viel einfacheres Verfahren der Phtalsäuregewinnung basiert. Dasselbe beruht auf der oxydierenden Wirkung von heißer rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat, welches als sauerstoffübertragende Kontaktsubstanz wirkt. Das Naphthalin löst sich in der Schwefelsäure unter Bildung von Sulfosäuren auf, und diese sind der Oxydation unter den angegebenen Bedingungen zugänglich. Die rauchende Schwefelsäure selbst wird bei der Oxydation des Naphthalins zu Phtalsäure reduziert und zwar zu Schwefeldioxyd:



Das letztere wird in den S. 24 beschriebenen Platinkontaktapparaten wieder in Schwefelsäureanhydrid umgewandelt; das Verfahren war also erst lebensfähig infolge der Auffindung dieser billigen Methode der Fabrikation rauchender Schwefelsäure. Bereits um das Jahr 1900, wenige Jahre nach Aufnahme der Indigofabrikation, betrug die Menge schwefeliger Säure, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik jährlich bei der Phtalsäurefabrikation erhielt und in rauchende Schwefelsäure zurückverwandeln mußte, 30—40000 t. Indirekt wird also das Naphthalin durch den Sauerstoff der Luft zu Phtalsäure oxydiert. Die Phtalsäure wird meist durch Sublimation oder Destillation in ihr charakteristisches, lange Nadeln bildendes Anhydrid umgewandelt. Dasselbe dient nicht nur als Ausgangsmaterial der Indigogewinnung (S. 213), sondern auch anderer wertvoller Farbstoffe, der „Phtaleine“ (Eosin, Gallein etc.).

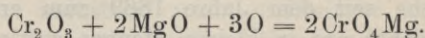
Das Anthracen, der letzte für die Teerfarbenindustrie wichtige Kohlenwasserstoff des Steinkohlenteers dient als Rohstoff der Alizarinfabrikation, welche seit dem Jahre 1869 zum erstenmal die Verdrängung eines bisher nur in kleinen Mengen zugänglichen und kostspieligen Naturprodukts durch ein synthetisch hergestelltes Fabrikat ermöglichte, neuerdings aber auch für eine Gruppe wichtiger anderer Farbstoffe. Das Zwischenprodukt ist hier das Anthrachinon, welches durch Oxydation des Anthracens erhalten wird:



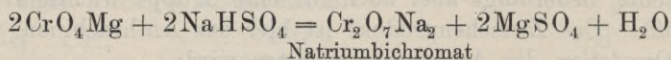
Als Oxydationsmittel dient in diesem Falle die aus Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bestehende sogenannte Chromsäuremischung, welche selbst zu schwefelsaurem Chrom reduziert wird. Das aus Pyridinbasen umkristallisierte Anthracen, welches 80—85% Reinanthracen enthält, wird zunächst noch mit überhitztem Dampf sublimiert, um ein fein verteiltes und leichter oxydierbares Produkt zu erzielen. Man erhitzt alsdann die Lösung des chromsauren Natrons in einem mit Bleiblech ausgekleideten geräumigen Holzbottich, suspendiert darin durch ein Rührwerk das Anthracen und läßt allmählich die Schwefelsäure zulaufen. Die zuerst rotbraun gefärbte Flüssigkeit nimmt eine grüne Färbung an, wenn das Chromat verbraucht und das Anthracen oxydiert ist. Das zunächst noch unreine Anthrachinon wird in Filterpressen (vergl. unter Zucker) gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und zur Reinigung mit der doppelten bis dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 110° erhitzt. Dabei werden die Verunreinigungen, nicht aber das Anthrachinon selbst in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt. Wenn man also die Schwefelsäure in Wasser gießt, so scheidet sich fast reines Anthrachinon ab.

An diese Fabrikation schließt sich naturgemäß die Regenerierung des chromsauren Natrons aus der grünen Chromsulfatlösung an. Diese wird zu dem Zweck mit Magnesia (Nebenprodukt der Salzsäurefabrikation aus Chlormagnesiumlaugen in Staßfurt, vergl. S. 41) oder weniger zweckmäßig mit Kalkmilch gefällt. Der einen entsprechenden Überschuß von Magnesia oder Kalk enthaltende Niederschlag von Chromhydroxyd wird in Filterpressen abgepreßt und ausgewaschen. Die getrockneten Preßkuchen werden darauf in Etagenöfen (früher benutzte man dazu die S. 30 abgebildeten Revolveröfen) mit

oxydierender Flamme geglüht; dabei bildet sich unter Sauerstoffaufnahme chromsaure Magnesia:



Dieses Salz wird nach dem Erkalten mit Natriumbisulfat zersetzt



und entweder durch Eindampfen der erhaltenen Lösung das Natriumbichromat zur Abscheidung gebracht oder die Lösung unmittelbar zur Anthrachinonfabrikation benutzt.

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure erhält man unter wechselnden Bedingungen verschiedene Sulfosäuren; welche, mit Ätznatron verschmolzen, die entsprechenden Phenole, darunter als wichtigstes das Alizarin, ergeben (vergl. S. 207).

6. Die Teerfarbstoffe.

Der Bedarf an Farbstoffen, soweit es sich nicht um Mineralfarben handelt (vergl. unten), wurde früher ausschließlich durch die von Pflanzen, zum Teil auch von Tieren produzierten Farbstoffe (vergl. unten) gedeckt, und der Handel mit diesen natürlichen, größtenteils aus Kolonialländern stammenden Produkten war und ist zum Teil auch noch ein sehr umfangreicher. Künstliche organische Farbstoffe herzustellen, war dem 19. Jahrhundert vorbehalten. Nachdem A. W. Hofmann im Jahre 1845 das Benzol im Steinkohlenteer aufgefunden und in den folgenden Jahren das Anilin genauer studiert hatte, entdeckte 1856 der Engländer W. H. Perkin als Assistent in Hofmanns Laboratorium (damals in London) die erste Anilinfarbe, die er nach Begründung der ersten Teerfabrik von Perkin & Sons in Greenford Green bei London unter dem Namen Mauvëin in den Handel brachte. Nachdem hierdurch die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung des Steinkohlenteers gelenkt war, begannen zahlreiche Chemiker in ähnlicher Richtung zu arbeiten. Der erste durchschlagende Erfolg bestand in der Entdeckung des Fuchsins, eines schönen roten Farbstoffs, der alsbald nach verschiedenen Verfahren in Frankreich (Vergun) und England (Medlock, Nicholson) fabriziert wurde (1859—1860). A. W. Hofmann bewies die Identität der unter verschiedenen Namen in den Handel gebrachten Farbstoffe und erbrachte bald nachher den für die junge Industrie so wichtigen Nachweis, daß das Fuchsin nicht aus reinem Anilin, sondern aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin entsteht, wie es damals aus toluolhaltigem Benzol fabriziert wurde. In den folgenden Jahren folgten Schlag auf Schlag neue prächtige Teerfarbstoffe: Das Anilinblau (Girard und de Laire 1861),

Hofmanns Violett (A. W. Hofmann 1863), die ersten Rosolsäurederivate, das Anilinschwarz (Lighfoot 1863), die ersten Induline (Dale und Caro 1863), das Safranin Perkins, die ersten Naphtalinfarbstoffe (Dale, Caro und Martius 1864), die ersten Azofarbstoffe (Peter Grieß).

Schon aus dieser kurzen Zusammenstellung ergibt sich der lebhafteste Anteil, welchen die wissenschaftliche Chemie an dem Entstehen dieser neuen Industrie hatte. Die Person A. W. Hofmanns, des deutschen, damals in London, später in Berlin tätigen Professors ist dafür besonders charakteristisch, insofern Hofmann die chemischen Rätsel, welche die Industrie in Gestalt neuer Farbstoffe darbot, löste, die chemische Konstitution zahlreicher Farbstoffe aufklärte, auch selbst solche entdeckte. Und doch hat ein anderer deutscher Chemiker in die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, der er im übrigen persönlich nicht so nahe stand als Hofmann, fast noch glücklicher eingegriffen; es ist dies August Kekulé, der in den 1860er Jahren die Benzoltheorie aufstellte und in zahllose empirisch gefundene Einzel Tatsachen System und Ordnung brachte. Die tastende Pionierarbeit auf dem Gebiet der Teerfarbenindustrie konnte an der Hand dieser Theorie neue Tatsachen voraussehen. An die Stelle zufälliger Erfindung trat planmäßige Arbeit, welche mit größerer Sicherheit und Schnelligkeit praktische Resultate zeitigte. Diese wissenschaftliche Grundlage der Teerfarbenindustrie hatte für Deutschland sehr erfreuliche Folgen. Wenn England die Heimat dieser Industrie war und in seinen zahllosen Gasanstalten auf Jahrzehnte das für die Teerproduktion maßgebende Land blieb — erst die Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte hat hierin zugunsten Deutschlands eine Änderung gebracht — so fand doch zunächst in Deutschland die Teerfarbenindustrie den günstigsten Boden für ihre Entwicklung. Denn hier hatte bahnbrechend Liebig, der Lehrer A. W. Hofmanns und Kekulé's, in Gießen das erste Unterrichtslaboratorium der Chemie errichtet, und diesem Beispiel waren andere Universitäten frühzeitig gefolgt. So waren diese Laboratorien unmittelbar imstande, den rasch steigenden Bedarf der chemischen und insbesondere der Teerfarbenindustrie an wissenschaftlich geschulten Chemikern zu decken, und so fanden die der Gründung des Deutschen Reichs folgenden Jahre die hervorragendsten Schüler eines Kekulé und Hofmann an der Spitze der allmählich entstandenen deutschen Teerfarbenfabriken.

Aber auch in den Laboratorien der deutschen Hochschulen hatte die Benzoltheorie befruchtend auf die wissenschaftlichen Bestrebungen auf dem Gebiet der organischen Chemie gewirkt. Sie diente als Leitstern bei der Ergründung der chemischen Konstitution von Pflanzenstoffen. So gelang es im Jahre 1868 Graebe und Liebermann, das Anthracen als den dem Farbstoff der Krappwurzel, dem Alizarin,

zugrunde liegenden Farbstoff zu erkennen und auf Grund dieser Erkenntnis noch im gleichen Jahre umgekehrt aus dem Anthracen des Steinkohlenteers künstliches Alizarin herzustellen. In kürzester Frist hatten die deutschen Farbenfabriken diese Synthese zu einer lohnenden Fabrikation entwickelt, und es begann zum erstenmal die erfolgreiche Verdrängung eines kostspieligen Naturprodukts durch das synthetisch erzeugte Fabrikat; ein Schauspiel, das sich in unseren Tagen für den Indigo zu wiederholen scheint.

Es würde zu weit führen, die Entwicklung der Teerfarbenindustrie von 1870 ab noch weiter historisch zu behandeln. Nur darauf möge auch an dieser Stelle nochmals hingewiesen werden, daß die Teerfarbenfabrikation den Bedarf an Schwefelsäure, zumal rauchender Schwefelsäure, an Salzsäure, an Salpetersäure, an Natriumnitrit und vielen anderen Produkten teils stark vermehrt, teils geradezu erst ins Leben gerufen hat. Das letztere gilt natürlich in erster Linie von der Fabrikation der vorher behandelten „Zwischenprodukte“.

a. Nitrofarbstoffe.

Die Operation des Nitrierens ist bereits S. 189 besprochen worden. Es genügt also, hier zu bemerken, daß Nitroverbindungen den Charakter von Farbstoffen besitzen, wenn gleichzeitig gewisse andere Atomgruppen, wie die Hydroxylgruppe oder neben der letzteren noch die Sulfogruppe sich befinden. Diese durchweg gelben bis orangegelben Farbstoffe haben zur Zeit abgesehen von dem Naphtholgelb S nur mehr geringe praktische Bedeutung. Es gehören hierhin die Pikrinsäure (Trinitrophenol $(C_6H_2(NO_2)_3OH)$), das Martiusgelb (Dinitronaphthol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$), das Naphtholgelb S (Säuregelb S, Sulfosäure des Martiusgelb $(C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)SO_3H)$) u. a.

b. Azofarbstoffe.¹⁾

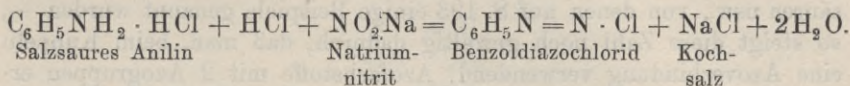
Diese von Peter Griß entdeckten wichtigen Farbstoffe können aus jeder Base, also aus Anilin, Toluidin, Naphtylamin, aus den Sulfosäuren oder Oxyderivaten dieser Basen, kurz aus jeder aromatischen Substanz, welche eine Amidogruppe enthält, durch die aufeinanderfolgenden Operationen

1. des Diazotierens,
2. des Kuppelns

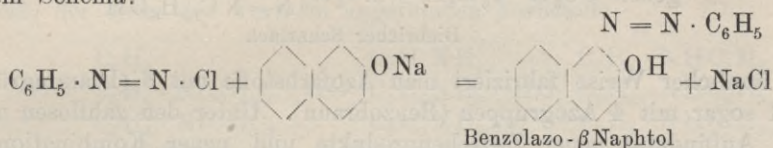
erzeugt werden. Die erstere Operation wird bei einer Temperatur, welche 0° oder wenig mehr beträgt, in der Art ausgeführt, daß man die betreffende Base, z. B. Anilin, in verdünnter Salzsäure löst, diese in einem geräumigen offenen Holzbottich mit Eisstücken rührt und

1) Der Name stammt von dem französischen „Azote“ = Stickstoff.

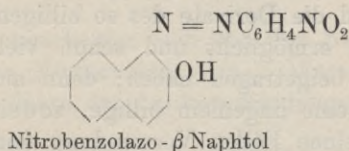
langsam soviel Natriumnitritlösung zufließen läßt, daß auf 1 Molekül Base 1 Molekül Nitrit kommt. Dabei bildet sich z. B. aus Anilin Benzoldiazochlorid:



Diese Diazolösung gießt man nunmehr zum Zwecke des „Kuppelns“ unter Rühren in ein anderes Gefäß, welches die zu kuppelnde Substanz und außerdem soviel Alkali oder Natriumacetat enthält, daß aus dem Chlor des Diazochlorids Kochsalz entstehen kann. Um zunächst einen einfachen Fall zu haben, so soll angenommen werden, die zu kuppelnde Substanz sei β Naphtol. Dann verläuft die Kuppelung nach dem Schema:



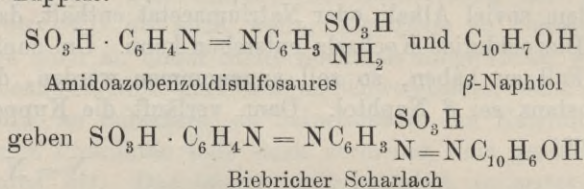
Der hier als Beispiel angeführte rote Farbstoff ist in Wasser unlöslich. Er scheidet sich daher beim Kuppeln als roter Niederschlag aus. Zum Färben ist er nicht geeignet, ein Derivat desselben spielt aber (vergl. unten) in der Druckerei eine nicht unwichtige Rolle, indem man das β Naphtolnatrium auf das Zeug aufdruckt, durch die aus p. Nitranilin bereitete Diazolösung passieren läßt und so den Farbstoff, das „Eisroth“



direkt auf der Faser erzeugt. Im allgemeinen sind die Farbstoffe entweder in Wasser oder in verdünnten Säuren löslich. Das erstere wird erreicht, wenn man, um bei obigem Beispiel zu bleiben, statt Anilin die Sulfanilsäure oder statt β Naphtol eine Naphtolsulfosäure benutzt, mit anderen Worten, wenn man Sulfosäuren des Benzolazo- β Naphtols fabriziert. Solche Farbstoffe sind dann im Wasser mehr oder weniger löslich, und um sie möglichst vollkommen nach beendigter Kuppelung abzuscheiden, setzt man Kochsalz zu, man „salzt den Farbstoff aus“.

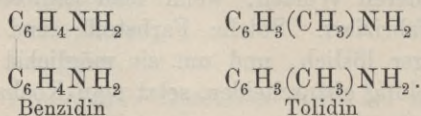
Wie bereits erwähnt wurde, kann man ebenso wie das Anilin auch alle anderen Amidoderivate des Benzols, Toluols, Naphtalins usw. diazotieren; man kann andererseits zur Kuppelung nicht nur alle Phenole und ihre Sulfosäuren, sondern auch Basen, Amidophenole

bzw. Amidonaphtole und deren Sulfosäuren heranziehen. Ergibt sich schon hieraus eine Unzahl von möglichen Azofarbstoffen — man berücksichtige die zahlreichen Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren usw., von denen auf S. 193 einige Beispiele genannt wurden —, so steigt diese Zahl noch gewaltig dadurch, daß man, beim Kuppeln eine Azoverbindung verwendend, Azofarbstoffe mit 2 Azogruppen erzeugen kann. Beispielsweise entsteht der Biebricher Scharlach, indem man die aus Amidoazobenzoldisulfosäure erhaltene Diazolösung mit β -Naphtol kuppelt:



In ähnlicher Weise fabriziert man Azofarbstoffe mit 3 (Diamingrün) und sogar mit 4 Azogruppen (Benzobraun). Unter den zahllosen mit der Auffindung neuer Zwischenprodukte und neuer Kombinationen noch täglich steigenden Zahl der Azofarbstoffe hat die Industrie im Laufe der Jahre die farbenprächtigsten und lichtechtesten ausgesucht. Auch ist zu den längst bekannten orange- und rotfärbenden Azofarbstoffen allmählich die ganze Farbenfolge einschließlich von blau und schwarz (Diamantschwarz, aus diazotierter Amidosalicylsäure und α -Naphtylamin, nochmalige Diazotierung der hieraus entstehenden Amidoazoverbindung und Kuppelung mit Naphtolsulfosäure) hinzugesetzt. Es sind die Derivate des so billigen Naphtalins, welche die letzteren Erfolge ermöglicht und schon viel zur Verdrängung des Blauholzextrakts beigetragen haben; denn auch die Herstellung der Azofarbstoffe ist eine ungemein billige, soweit nicht teure Zwischenprodukte in einzelnen Fällen Verwendung finden müssen.

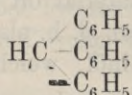
Die Azofarbstoffe färben im allgemeinen Wolle und Seide. Man kennt aber in den sogenannten substantiven Azofarbstoffen auch Farbstoffe, welche direkt Baumwolle zu färben gestatten. Diese Gruppe leitet sich von dem Benzidin und ähnlichen Basen ab, deren beide Amidogruppen diazotiert und dann gekuppelt werden.



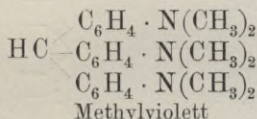
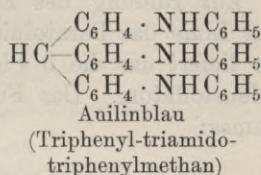
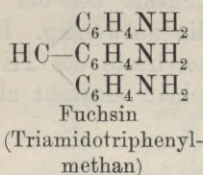
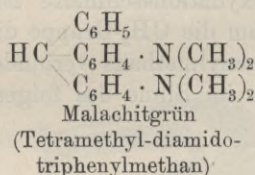
Auch diese substantiven Azofarbstoffe enthalten also 2 Azogruppen. Die Azogruppe $\text{N} = \text{N}$ bedingt die Farbstoffnatur der Azofarbstoffe. Die Art der Farbe hängt von der Natur der Komponenten ab, Häufung der Azogruppen in einem Molekül erzeugt dunklere Färbungen.

c. Triphenylmethanfarbstoffe.

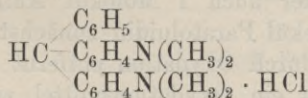
Damit der farblose Kohlenwasserstoff Triphenylmethan



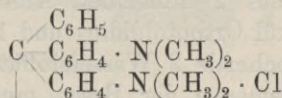
den Charakter eines Farbstoffs erhalten kann, muß man die Wasserstoffatome der Phenylgruppen teilweise durch bestimmte „chromophore“ Atomgruppen ersetzen. Solche Gruppen sind insbesondere die Amidogruppe, deren Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ganz oder zum Teil ersetzt sein können, und die Hydroxylgruppe. Die Salze der folgenden Basen sind die Leukoverbindungen (von λευκος weiß) der unter den Formeln angeführten Farbstoffe:



Die Farbstoffe selbst unterscheiden sich von den Salzen ihrer Leukoverbindungen durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen, sie sind also Oxydationsprodukte der Leukoverbindungen:



Salzsaures Leukomalachitgrün

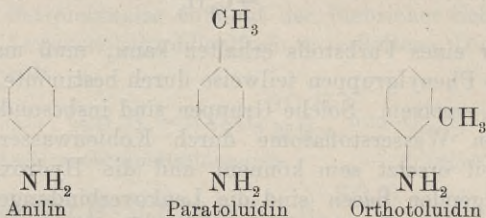


Malachitgrün

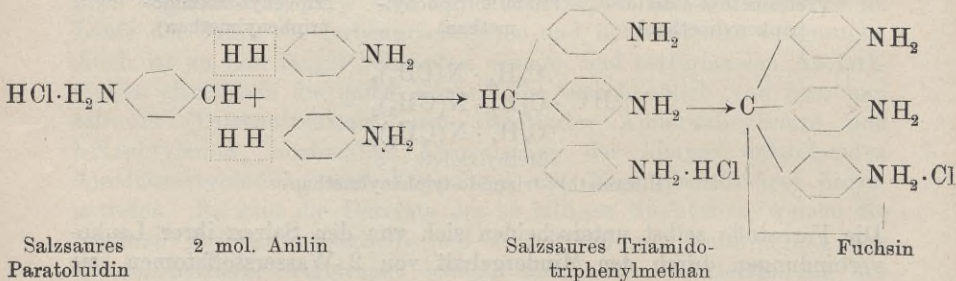
Wie die Zusammenstellung der wichtigsten Triphenylmethanfarbstoffe zeigt, wird die Farbe durch den Eintritt von Atomgruppen an Stelle von Wasserstoffatomen stark beeinflusst. Das rote Fuchsin wird durch den Eintritt dreier Phenylreste zum Anilinblau, durch den Eintritt von 6 Methylgruppen zum Methylviolett. In ähnlicher Weise ist man daher imstande, alle Farbnuancen innerhalb dieser Gruppe von Farbstoffen zu erzeugen.

Die Fabrikation dieser Farbstoffe soll an dem Beispiel des Fuchsins näher besprochen werden. Schon in den dieses Kapitel ein-

leitenden historischen Bemerkungen wurde hervorgehoben, daß aus reinem Anilin in der sogenannten Fuchsin schmelze kein Fuchsin erhalten wird, sondern daß die Gegenwart von Toluidin erforderlich ist. Man verwendet also als Rohmaterial oft (und früher ausnahmslos) das sog. Rotöl, ein aus 90^{er} Benzol, d. h. also einem Gemenge von Benzol und Toluol hergestelltes Anilinöl, welches ein Gemenge der 3 Basen



ist. Zur Bildung des Fuchsin bei der Oxydationsschmelze ist in erster Linie das Paratoluidin notwendig. Denn die CH_3 -Gruppe dieser Base liefert das die 3 Phenylreste des Triphenylmethans verbindende Kohlenstoffatom. Das Fuchsin entsteht also im Sinne des folgenden Schemas:



indem aus 2 Molekülen Anilin (oder auch 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Orthotoluidin) und 1 Molekül Paratoluidin zunächst 4 und dann nochmals 2 Wasserstoffatome durch Oxydation entfernt werden. Dem Gemenge der Basen muß also ein Oxydationsmittel zugesetzt werden, als welches an Stelle der anfangs üblichen Arsensäure neuerdings Nitrobenzol benutzt wird.

Der Fuchsin schmelzkessel wird mit Rotöl und Nitrobenzol beschickt, darauf die nötige Menge salzsauren Anilins (aus Rotöl), sowie etwas Eisen oder Eisenchlorür zugesetzt und nach dem Verschrauben des Deckels erhitzt. Durch das Ableitungsrohr destilliert dann erst das dem Anilinsalz anhaftende Wasser, dann bei einer allmählich auf 180°, dem Siedepunkt des Anilins, gesteigerten Temperatur Anilin mit dem bei der Reaktion zwischen Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin gebildeten Wasser ab. Man erhält unter Umrühren die Schmelze einige Stunden auf der genannten Temperatur, leitet durch die hohle

Achse des Rührwerks Wasserdampf ein, solange noch unverbrauchtes Rotöl bezw. Nitrobenzol überdestilliert, und läßt die Schmelze durch den am Boden des Fuchsinkessels angebrachten Stutzen ab. Das erhaltene metallglänzende spröde Produkt wird mit heißem Wasser ausgelaugt und aus der filtrierten Lösung das Fuchsin durch Zusatz von Kochsalz ausgesalzen.

Da der Gehalt des Rotöls an Paratoluidin ein wechselnder und das ganze Verfahren ein wenig rationelles ist — man erhält aus

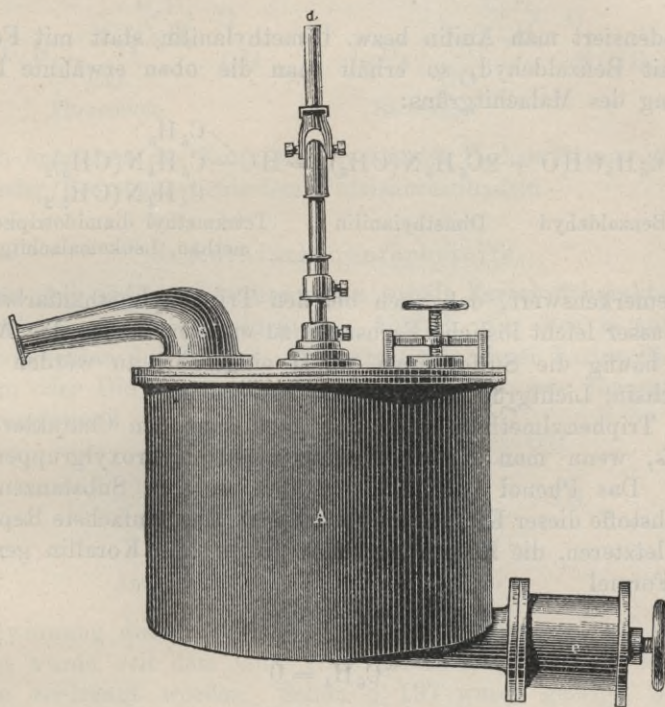
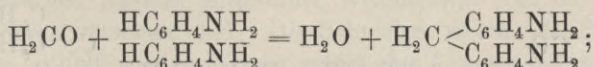


Fig. 63. Fuchsinkessel.

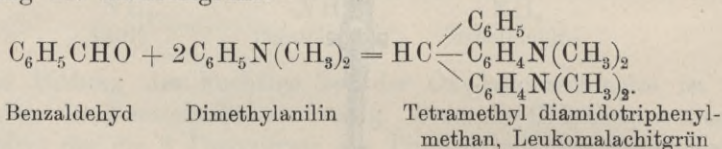
100 Teilen Rotöl nur etwa 42 Teile Fuchsin —, so hat man andere Verfahren zur Fuchsinfabrikation ausgearbeitet. Beispielsweise wird in den Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning der Formaldehyd, ein aus Methylalkohol leicht gewinnbares Präparat (vergl. S. 166), neben Anilin und seinen Homologen als Rohmaterial verwendet. Aus Formaldehyd und 2 Molekülen Anilin erhält man zunächst als Zwischenprodukt Diamidodiphenylmethan:



und wenn man diese Base mit Anilin, salzsaurem Anilin und einem Oxydationsmittel erhitzt, so wird auch das eine Wasserstoffatom der

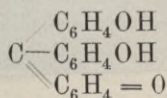
CH_2 -Gruppe durch eine Amidophenylgruppe ersetzt, d. h. es entsteht Fuchsin. Dieses und ähnliche Verfahren haben den Vorteil, nur eine bestimmte chemische Verbindung, also eine reine einheitliche Nuance des Farbstoffs zu liefern; auch kann man bei diesem schrittweisen Aufbau fuchsinartiger Farbstoffe in das gleiche Molekül verschiedenartige Basenreste nacheinander einführen und so Nuancen erzeugen, die nach dem erstbeschriebenen Verfahren nicht zu erzielen waren. Das Viktoriablau und das Wollgrün sind auf diese Art erhalten worden.

Kondensiert man Anilin bezw. Dimethylanilin statt mit Formaldehyd mit Benzaldehyd, so erhält man die oben erwähnte Leukoverbindung des Malachitgrüns:

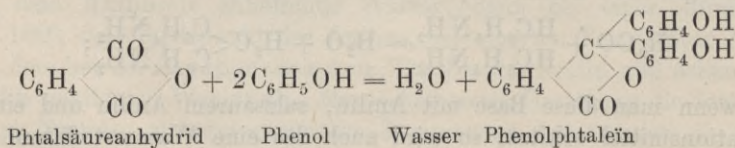


Es ist bemerkenswert, daß auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen, um in Wasser leicht lösliche Farbstoffe zu erzielen, neben den Amidogruppen häufig die Sulfogruppe SO_3H eingeführt zu werden pflegt (Säurefuchsin, Lichtgrün, Säureviolett, Patentblau).

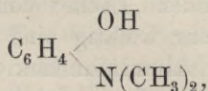
Das Triphenylmethan erhält nun auch dann den Charakter eines Farbstoffs, wenn man in die Phenylgruppen Hydroxylgruppen OH einführt. Das Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und ihm analoge Substanzen sind somit Rohstoffe dieser Klasse von Farbstoffen. Der einfachste Repräsentant der letzteren, die Rosolsäure (auch Aurin oder Korallin genannt) hat die Formel



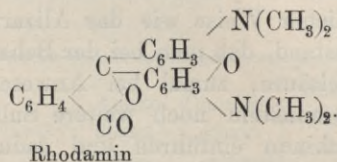
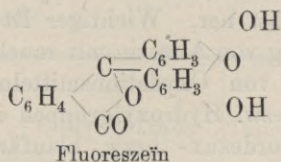
und wird durch Erhitzen von Phenol mit entwässerter Oxalsäure, welche das die drei Phenylreste verbindende Kohlenstoffatom liefert, und konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Wichtiger sind die unter dem Gruppennamen der Phtaleine zusammengefaßten Triphenylmethanfarbstoffe, welche durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen entstehen. Das einfachste Phtalein, das Phenolphtalein, wird durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Chlorzink, konzentrierter Schwefelsäure oder dergl. erhalten:



Benutzt man an Stelle des Phenols das Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ oder das Dimethylamidophenol



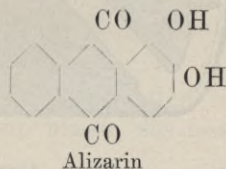
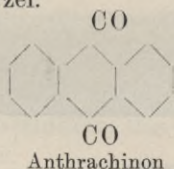
so entstehen das Fluoreszein bzw. das schöne, ebenfalls prächtig fluoreszierende Rhodamin



Ähnlich entstehen das Eosin und verwandte Farbstoffe aus zuvor mit Chlor oder Brom substituiertem Phtalsäureanhydrid.

d. Anthrachinonfarbstoffe.

Das gelb gefärbte Anthrachinon erhält Farbstoffcharakter durch den Eintritt von Hydroxylgruppen, ähnlich wie dies ja auch beim Triphenylmethan der Fall ist. Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das Alizarin oder Dioxyanthrachinon, der prächtige rote Beizenfarbstoff der Krappwurzel.



Die Gewinnung dieses Farbstoffes aus der Krappwurzel ist, wie oben erwähnt wurde, seit dem Jahre 1869 allmählich durch das künstliche Alizarin verdrängt worden. Schon S. 197 wurde gezeigt, daß man das Anthrachinon sulfuriert und zwar mit rauchender Schwefelsäure in einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel bei etwa 160°. Man erhält dabei Anthrachinon mono- und di-sulfosäure. Beim Verschmelzen dieser Sulfosäuren mit Ätznatron (vergl. S. 192) werden die Sulfogruppen durch die Hydroxylgruppe ersetzt, aber aus der Monosulfosäure entsteht nicht das Oxy-, sondern durch Oxydation (als oxydierendes Agens setzt man Kalium- oder Natriumchlorat zu) das Dioxyanthrachinon d. h. Alizarin. Diese Schmelzoperation wird in liegenden eisernen Kesseln ausgeführt, welche, wie Fig. 64 zeigt, mit einem Rührwerk versehen sind. Die Schmelze, welche das Natronsalz des Alizarins enthält, wird in Wasser gelöst, das Alizarin durch Ansäuern ausgefällt, in Filterpressen filtriert und mit Wasser zu einer Paste von bestimmtem Gehalt verrührt oder auch als fein verteiltes Pulver in den

Handel gebracht. Das Alizarin bildet in reinem Zustand sublimiert rote Nadeln; seine Salze bilden „Lacke“ von charakteristischer Farbe, welche färbereitechnisch sehr wichtig sind (vergl. unten); so ist der Calciumlack purpurrot, der Aluminiumlack rosenrot, der Zinnoxidlack rötlichviolett, der Zinnoxidlack violett gefärbt.

In der Krappwurzel finden sich neben dem Alizarin noch verschiedene Trioxyanthrachinone. Diese Farbstoffe stellt man synthetisch in ähnlicher Weise wie das Alizarin selbst her. Wichtiger ist indes der Umstand, daß man bei der Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure, zumal bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein noch weitere Sulfo- bzw. Hydroxylgruppen in das Anthrachinon einführen und dadurch bordeaux- bzw. blaufärbende

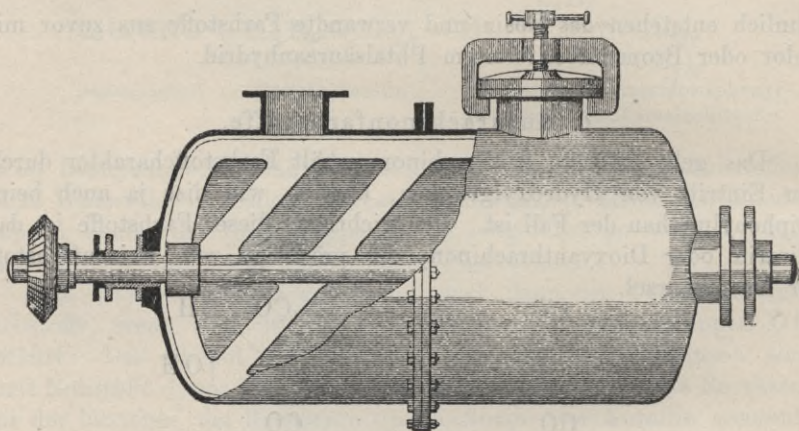
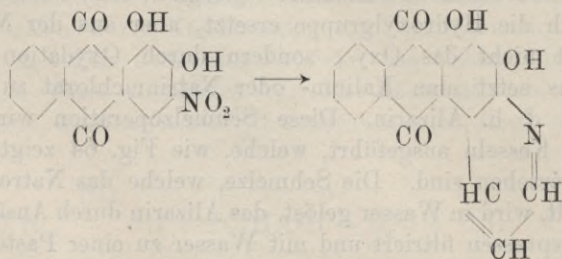


Fig. 64. Alizarinschmelzkessel.

Beizenfarbstoffe herstellen kann, welche wegen ihrer außerordentlichen Echtheit insbesondere in der Militärtuchfärberei eine Rolle spielen. Man kann das Alizarin auch nitrieren und das Nitroalizarin ist nicht nur selbst ein Farbstoff, sondern es dient auch als Zwischenprodukt bei der Gewinnung des Alizarinblaus und einigen von demselben abgeleiteten Farbstoffe.



Nitroalizarin

Dioxyanthrachinolin (Alizarinblau)

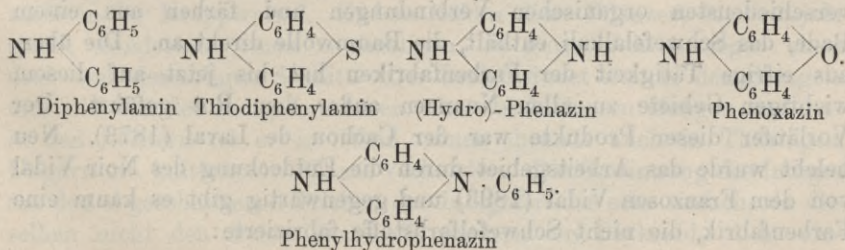
Die folgende Tabelle (Bernthsen, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1903, 57) gibt eine Übersicht über das Gebiet der Alizarinfarbstoffe, dessen Erschließung mit den modernen Verbesserungen in der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure ebenso innig verknüpft ist wie die Indigofabrikation. Eine Anzahl dieser Farbstoffe (in den zwei letzten Kolumnen der Tabelle erwähnt) färben ungebeizte Wolle mit den leuchtenden Farbtönen der Anthrachinonfarbstoffe an.

Stamm-substanz	Dioxy-	Trioxy-	Tetroxy-	Hexaoxy-	Amido-di-(tri-)oxy-	Diamido-dioxy-(sulfiert)	Substituierte Diamido-dioxy-(sulfiert)
Anthrachinon	Alizarin-sulfiert; Alizarin-rot S Alizarin-nitriert Alizarin-orange	Purpurin; Anthra-purpurin; Flavopur-purin; Anthra-cenbraun	Alizarin-bordeaux	Alizarin-Cyanine; Anthra-cenblau R	Alizarin-marron; Alizarin-granat.	Saphirol; Cyan-anthrol	Alizarin cya-ningrün; Anthrachi-non violett; blau. Alizarin blauschwarz
Anthra-chinolin	Alizarin-blau	Alizarin-schwarz MLBr.	Alizarin-grün	Alizarin-indigo-blau			

Anthracenfarbstoffe noch unbekannter Konstitution sind das Indanthren und Flavanthren, das erstere ein blauer, das letztere ein gelber Küpenfarbstoff.

e. Diphenylamin-, Thiodiphenylamin-, Phenazin- und Phenoxazinfarbstoffe.

Ähnlich wie das Anthrachinon die Stammsubstanz der in dem vorigen Kapitel erwähnten Farbstoffe ist, so gewinnen auch die folgenden Verbindungen Farbstoffcharakter, wenn man gewisse Atomgruppen, insbesondere Amidogruppen einführt und die so erhaltenen Leukoverbindungen zu den Farbstoffen selbst oxydiert:



Es ist natürlich unmöglich auf die sehr vielseitige Fabrikation dieser Farbstoffe einzugehen. Die folgende wiederum von Bernthsen herührende Tabelle genügt zur Orientierung auf diesem Gebiet, welches in einigen seiner Glieder sich mit gewissen Triphenylmethanfarbstoffen berührt.

	Amido-	Diamido-	Tetramethyldiamido-	Dimethylamido- oxy-
Diphenylamin		Indamin; Toluylen- blau.	Tetramethylindamin.	
Naphtylphenyl- amin				Indophenol.
Thiodiphenyl- amin Naphthoderivat		Lauths Violett.	Methylenblau.	Brillantalizarin- blau.
Phenazin Phenylhydro- phenazin Naphthohydro- phenazin	Azocarmin.	Toluylenrot. Safranine.	 Irisviolett. Indazin.	
Phenoxazin			Capriblau.	Resorcinblau; Galloycyanin; Gallazin.
Naphtoxazin	verw.: Meldolablau.		Nilblau.	Muscarin.

Schwefelfarbstoffe.

Seit 1893 gewinnt eine neue Klasse von Farbstoffen immer mehr Boden wegen der vorzüglichen Echtheitseigenschaften, welche ihre Färbungen auf Baumwolle zeigen bei billigsten Erzeugungspreisen, es sind die sogenannten Schwefelfarbstoffe. Ihre Konstitution ist noch unaufgeklärt, doch steht schon soviel fest, daß sie der Hauptzahl nach sich vom Thiodiphenylamin ableiten. Sie entstehen durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkalien bei höherer Temperatur auf die verschiedensten organischen Verbindungen und färben aus einem Bade, das Schwefelalkali enthält, die Baumwolle direkt an. Die überaus eifrige Tätigkeit der Farbenfabriken hat bis jetzt auf diesem wichtigen Gebiete zu allen Nuancen außer dem Rot geführt. Der Vorläufer dieser Produkte war der Cachou de Laval (1873). Neu belebt wurde das Arbeitsgebiet durch die Entdeckung des Noir Vidal von dem Franzosen Vidal (1893) und gegenwärtig gibt es kaum eine Farbenfabrik, die nicht Schwefelfarbstoffe fabrizierte:

Karthigen-Farbstoffe	(Elberfelder Farbenfabriken)
Immedial-	„ (Cassella)
Kryogen-	„ (Badische Anilin- und Sodafabrik)
Schwefel-	„ (Akt. Ges. für Anilinfarbenfabrikation)
Pyroga-	„ (Chem. Ind. Basel)
Thion-	„ (Kalle)
Thiogen-	„ (Höchst)

sind derartige Produkte und ihre Zahl steigt täglich.

Zu den zahlreichen komplizierteren Azinderivaten gehört das Anilinschwarz.

Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz hat große praktische Bedeutung, obschon seine chemische Natur bisher unerkannt ist. Wenn man verdünnte wässrige Lösungen eines Anilinsalzes mit oxydierend wirkenden Agentien, wie Chromsäurelösungen, Eisenoxydsalzen, Ferricyanwasserstoffsäure, übermangansaurem oder chloresurem Kali, Kupfer- oder Vanadinsalzen versetzt, so bildet sich ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag, das Anilinschwarz, welches die Zusammensetzung $(C_6H_5N)_n$ besitzt. In der Färberei und Druckerei wird dieser außerordentlich echte Farbstoff in der Art erzeugt, daß man Baumwolle nacheinander mit Anilinsalz und einem der genannten Oxydationsmittel behandelt und nach der Entwicklung der Farbe die Baumwolle mit Wasser auswäscht. In ähnlicher Weise erzielt man auch auf Holz außerordentlich beständige schwarze Färbungen; mit Anilin und angesäuerter Natriumbichromatlösung schwarz gebeizte Tische und dergl. finden in chemischen Laboratorien vielfache Verwendung und diese Färbung ist für Holzteile, die mit Chemikalien in Berührung kommen, sehr zu empfehlen.

f. Indigo.

Während das synthetische Alizarin das natürlich in der Krappwurzel vorkommende längst verdrängt hat, ist dies beim Indigo noch nicht der Fall. Das hat seinen Grund zum Teil darin, daß der Indigo in den in tropischen Ländern, insbesondere in Ostindien angebauten Indigofera-Arten in viel reichlicheren Mengen vorkommt als das Alizarin in der Krappwurzel. Zudem liefern diese Pflanzen, im Frühjahr gesät, mindestens einen zweimaligen, in guten Jahren sogar einen drei- und viermaligen Schnitt. Der Indigo findet sich in den Stengeln und Blättern der Indigofera-Arten. In viel kleineren Mengen und nur in den Blättern ist er im Waid, einer ehemals auch in Thüringen, Ungarn etc. kultivierten Pflanze vorhanden. Die Gewinnung des Indigos aus den abgeschnittenen Trieben der Indigofera ist sehr einfach, da dieselben nicht den freien Farbstoff, sondern ein Glykosid, d. h. eine

Zucker- (Glykose)-Verbindung des Indigoweißes (der Leukoverbindung des Indigoblaus) enthalten. Man überläßt, deshalb die mit Wasser angesetzten Triebe in großen Steinkufen einem Gärungsprozeß. Nach 12 bis 15 Stunden ist die Spaltung des Glykosids beendet, der Zucker vergoren und das Indoxyl befindet sich neben Ammoniak in Lösung; man hat, wie der Färber sich ausdrückt, eine alkalische „Küpe“. Diese Küpe wird in tieferliegende Gefäße, sog. Schlagkufen abgezogen, mit ruderartig wirkenden Schaufeln gerührt und durch die Berührung der Küpe mit der Luft Indigo, das Oxydationsprodukt

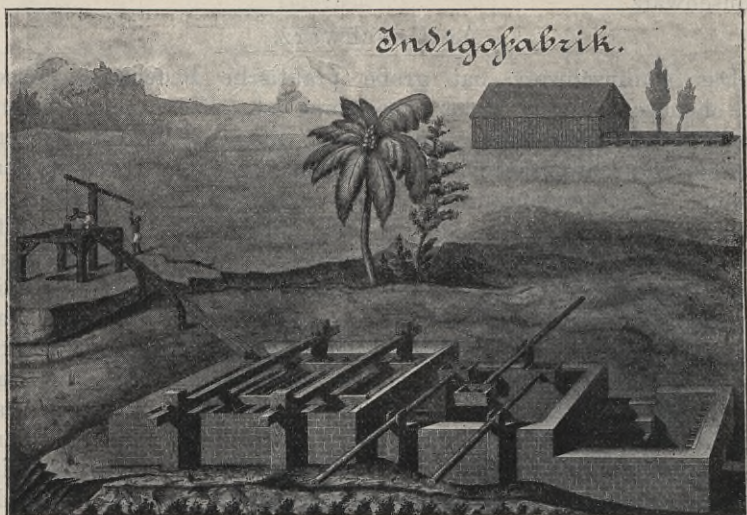
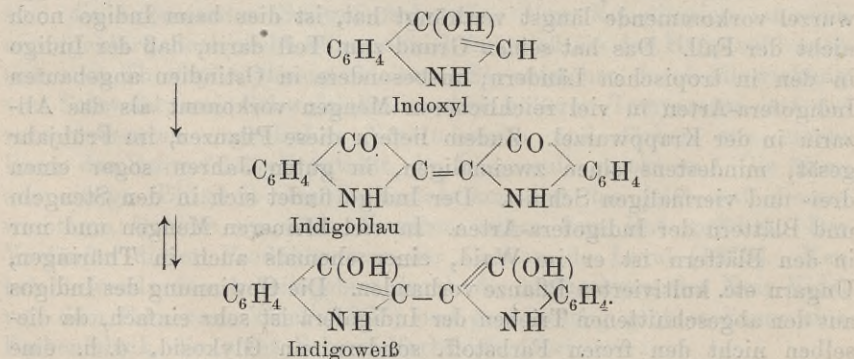


Fig. 65.

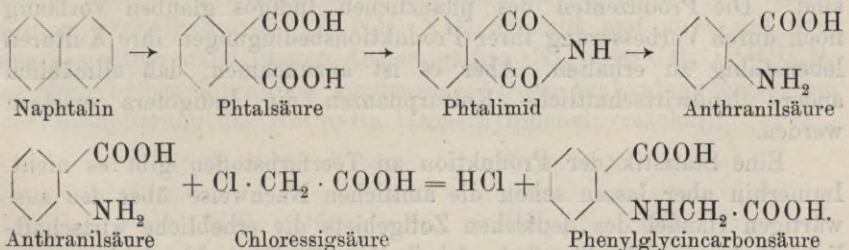
von Indoxyl, abgeschieden. Dieses Verfahren ist also sehr billig, wenn auch primitiv. Der Übergang vom Indoxyl zum Indigo erhellt aus den folgenden Formeln:



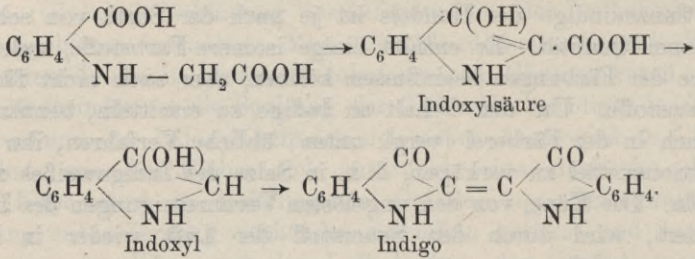
Der Pflanzenindigo des Handels ist je nach der Sorte von sehr verschiedener Qualität. Er enthält einige isomere Farbstoffe, welche die Nuance der Färbungen beeinflussen können, aber auch nicht färbende Pflanzenstoffe. Um den Gehalt an Indigo zu ermitteln, benutzt man das auch in der Färberei (vergl. unten) übliche Verfahren, ihn durch Reduktionsmittel zu verküpen, d. h. in Salze des Indigoweißes zu verwandeln. Die Küpe, von den ungelösten Verunreinigungen des Indigos abfiltriert, wird durch den Sauerstoff der Luft wieder in Indigo zurückverwandelt.

Der wechselnde Indigogehalt des käuflichen Pflanzenindigos und seine nicht immer gleichförmige Nuance bilden eine Schattenseite des natürlichen Indigos. Durch Kochen mit Salzsäure, worin Indigo unlöslich ist, kann man denselben raffinieren und auf 97% und mehr Reingehalt bringen. Die jährliche Produktion an Pflanzenindigo betrug am Ende des 19. Jahrhunderts 8300 t im Wert von 80000000 Mark.

Die Lösung des Problems, Indigo zu einem konkurrenzfähigen Preise künstlich zu erzeugen, gelang zuerst der Badischen Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1897. Die Vorarbeiten zu diesem Erfolg hatten schon unmittelbar nach der ersten Synthese des Indigos durch A. v. Bayer im Jahre 1880—1883 begonnen. Wie bereits S. 196 bemerkt wurde, geht die Indigofabrikation der genannten Firma von dem in beliebigen Massen zugänglichen Naphthalin als Rohmaterial und von der rauchenden Schwefelsäure als Oxydationsmittel dieses Kohlenwasserstoffs aus. Die Phtalsäure liefert mit Ammoniak das Phtalimid, welches mit alkalischer Bromlösung die Anthranilsäure erzeugt. Zur weiteren Umwandlung dieser Säure bedarf man der Chloressigsäure. Da diese Säure durch Einwirkung von Chlor auf Eisessig erhalten wird, so ist billiges und reines Chlor nötig, um Indigo erzeugen zu können. Billig ist das als Nebenprodukt der Chloralkali-Elektrolyse entstehende Chlor und es ist auch rein, wenn man es zunächst verflüssigt. Die folgenden Formeln erläutern die bisher erwähnten Stufen der Indigofabrikation:



Die Phenylglyncarbonsäure wird nunmehr mit Alkali verschmolzen, wobei die Leukoverbindung entsteht, welche bei nachheriger Oxydation durch den Sauerstoff der Luft Indigo liefert.



Die als Zwischenprodukt entstehende Indoxylsäure wird für gewöhnlich nicht isoliert. Doch ist unter bestimmten Bedingungen die Isolierung dieser unter dem Namen „Indophor“ im Handel befindlichen und zur Erzeugung von Indigo auf der Faser im Kattundruck benutzten Substanz möglich.

Die Einzelheiten der Indigofabrikation sind noch nicht öffentlich bekannt. Aber die Tatsache eines ungewöhnlichen industriellen Erfolgs wird durch die folgenden Zahlen bewiesen. Es betrug der Wert der deutschen

	im Durchschnitt der Jahre		
	1892—1896	1898—1901	1902
Indigoeinfuhr	18900000 <i>M</i>	6240000 <i>M</i>	?
„ ausfuhr	7200000 „	9500000 „	12000000 <i>M</i>

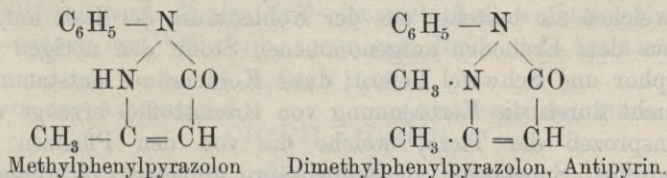
Dabei ist zu bemerken, daß der künstliche Indigo chemisch rein ist und einheitliche reine Färbungen gibt. Die umfangreichen stetig vergrößerten Anlagen, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik, sowie die nach einem anderen Verfahren arbeitenden Höchster Farberwerke (von dem aus Anilin und Monochloressigsäure erhaltlichen Phenylglycin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ ausgehend) zur Indigofabrikation gemacht haben, lassen keinen Zweifel, daß diese Firmen von dem Sieg in dem Konkurrenzkampf mit dem Pflanzenindigo überzeugt sind. Die Produzenten des pflanzlichen Indigos glauben vorläufig noch durch Verbesserung ihrer Produktionsbedingungen ihre Kulturen lebensfähig zu erhalten. Aber es ist anzunehmen, daß allmählich andere landwirtschaftliche Kulturpflanzen die Indigofera ersetzen werden.

Eine Statistik der Produktion an Teerfarbstoffen gibt es nicht. Immerhin aber lassen schon die amtlichen Nachweise über den auswärtigen Handel des deutschen Zollgebiets die erhebliche wirtschaftliche Bedeutung der Teerfarbenfabrikation für Deutschland klar genug erkennen:

Übersicht über die Ein- und Ausfuhr von Rohstoffen und Erzeugnissen der Teerdestillation und der künstlichen organischen Farbstoffe in den Jahren 1898 und 1903.

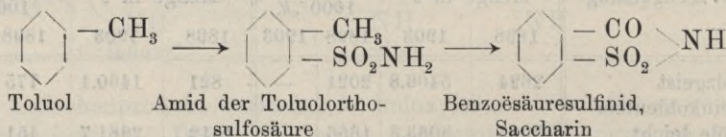
Warengattung	Einfuhr				Ausfuhr			
	Menge in t		Wert in 1000 M.		Menge in t		Wert in 1000 M.	
	1898	1903	1898	1903	1898	1903	1898	1903
Holzgeist	2624	5406.8	2021	—	821	1460.1	775	—
Steinkohlenteer- öle leicht	5915	8063.3	1656	—	1612	2981.7	451	—
Steinkohlenteer- öle schwer	1999	6759.4	140	—	6423	8596	450	—
Anthracen	8027	2048.2	3211	420	5.3	0.8	2	—
Naphtalin	4442	14480.6	355	1231	841	2332.7	101	327
Karbolsäure	4043	5016.4	1779	—	1743	3102.5	872	—
Anilinöl und Ani- linsalze	729	2137.9	801	1967	12360	16731.9	13596	15393
Ammoniumcarbo- nat und Chlor- hydrat	1578	2314	868	1458	2795	2777.9	1258	1389
Ammoniumsulfat	30254	35168	5143	8089	4083	5591.6	694	1286
Indigo	1036	290.6	8290	2034	918	7232.9	757.4	25243
Indigocarmin	13	3.7	27	6	77	29	177	57
Alizarin	39	60.3	43	82	9320	9195.4	16874	15172
Pikrinsäure	0.6	8.4	1	17	27	130.1	52	260
Teerfarbstoffe	1029	1354.6	3754	4215	19712	29336.2	71950	90962

Der Steinkohlenteer liefert nun nicht nur Farbstoffe, sondern auch eine ganze Reihe von Stoffen, welche als Desinfektionsmittel oder Medikamente Bedeutung haben. Auf die Verwendung der Karbolsäure, des Kresols und der Salicylsäure für derartige Zwecke wurde schon in dem Kapitel Zwischenprodukte hingewiesen. An dieser Stelle sind noch einige als Heilmittel wichtige Stoffe kurz zu besprechen. Aus dem Anilin wird das als Fiebermittel bekannte Antipyrin dargestellt, indem man durch Diazotieren dieser Base und Reduktion der Diazolösung Phenylhydrazin $C_6H_5NH \cdot NH_2$ darstellt und diese mit dem aus Essigäther darstellbaren Acetessigäther $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ zu Methyl-Phenylpyrazolon kondensiert. Diese Verbindung ergibt bei der Methylierung das Antipyrin (Dimethylphenylpyrazolon):



Wichtig ist noch das salicylsaure Antipyrin (Salipyrin).

Eine den Zucker an Intensität ihres süßen Geschmacks weit über-treffende Substanz ist das von Remsen und Fahlberg aufgefundene unter dem Namen Saccharin bekannte Benzoësäuresulfimid. Das Ausgangsprodukt dieser Fabrikation bildet die aus Toluol und Schwefel-säure erhaltliche Toluol-ortho-sulfosäure, deren Amid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Saccharin liefert:



Da Spuren von Saccharin genügen um Speisen und Getränke zu süßen, wobei aber der Nährwert der zur Erzielung desselben Geschmacks benötigten Mengen Rohrzucker natürlich den Speisen fehlt, so ist der Verkauf des Saccharins in Deutschland den Apotheken vorbehalten, welche dasselbe nur auf ärztliche Anordnung z. B. als Süß-stoff an Zuckerkrankte, welche den Genuß von Kohlenhydraten vermeiden müssen, abgeben dürfen. Das Natriumsalz des Benzoë-säuresulfimids wird als Kristallose bezeichnet.

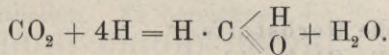
Es ist noch zu bemerken, daß auch künstliche Riechstoffe (Nitro-benzol als Ersatz für Bittermandelöl und Trinitroisobutylxylo als Ersatz für Moschus), sowie eine Reihe von photographischen „Ent-wicklern“, wie Eikonogen (Amido- β -naphtol- β -sulfosaures Natron), Rhodinol (p. Amidophenol) etc. aus Steinkohlenteer gewonnen werden.

IV. Chemische Technologie der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe.

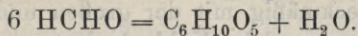
A. Die pflanzlichen Rohstoffe.

Um das Gebiet der pflanzlichen Rohstoffe zu übersehen, ist es zweckmäßig, sich an der Hand der Pflanzenphysiologie zu vergegen-wärtigen, welche Produkte die Pflanzen erzeugen. Die lebende Pflanze vermag unter dem Einfluß des Sonnenlichts und der in den Pflanzen enthaltenen Chlorophyllkörner die Kohlensäure der Luft zu assimilieren; mit anderen Worten: die Pflanze baut die organischen Substanzen, aus welchen sie besteht, aus der Kohlensäure der Luft auf, während die aus dem Erdboden aufgenommenen Stoffe den nötigen Stickstoff, Phosphor und Schwefel liefern; diese Kohlensäure entstammt, soweit sie nicht durch die Verbrennung von Brennstoffen erzeugt wird, dem Lebensprozeß der Tiere, welche die von den Pflanzen erzeugten organischen Substanzen zu Kohlensäure abbauen (verbrennen). Wie im einzelnen der Aufbau der organischen Substanzen aus Kohlensäure

verläuft, ist nicht genauer bekannt. Offenbar aber wird die Kohlensäure zunächst zu Aldehyd reduziert:



Das erste sichtbare Assimilationsprodukt der Kohlensäure sind die in den Pflanzen zur Ablagerung gelangenden Stärkekörner, welche durch ihren charakteristischen Bau (vergl. die Abbildung S. 231) und ihre Fähigkeit, sich mit Jodlösung blau zu färben, leicht unter dem Mikroskop nachzuweisen sind. Die Bildung von Stärke ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n aus Aldehyd ist als Kondensationsvorgang verständlich:

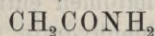


Diese Stärke gehört zu der Gruppe der Kohlenhydrate, welche dadurch charakterisiert sind, daß sie neben Kohlenstoff den Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis enthalten wie das Wasser, d. h. die Kohlenhydrate enthalten stets doppelt so viel Wasserstoffatome als Sauerstoffatome.

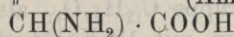
1. Die Pflanze vermag nun diese Stärkekörner in wasserlösliche Kohlenhydrate, wie sie unten näher besprochen werden, umzuwandeln, andererseits aber wieder aus diesen löslichen Kohlenhydraten unlösliche zu erzeugen; auf solche Weise können die unlöslichen Stärkekörner, welche sich primär in den grünen Blättern bildeten, von dort weggeführt und es können an anderer Stelle Stärkekörner, Cellulose u. dergl. abgelagert werden. Auf diese Weise wird der Aufbau neuer Zellen, deren Wände aus Cellulose bestehen, und die Ablagerung von Reservestoffen — als solche fungiert die Stärke in den Samen und Früchten — ermöglicht.

2. Die Bildung der neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff, Phosphor und Schwefel enthaltenden, zum Leben der Pflanze unentbehrlichen Eiweißstoffe erfolgt auf unbekannt Weise, aber jedenfalls auch unter Benutzung der genannten wasserlöslichen Kohlenhydrate und unter Mitwirkung der genannten drei Elemente, welche in Form von Ammoniaksalzen bzw. Nitraten, von phosphorsauren und von schwefelsauren Salzen durch die Wurzeln dem Erdboden entnommen werden.

3. Bei derartigen synthetischen Prozessen entstehen als Nebenprodukte organische Säuren; darunter sind bemerkenswert die giftige Oxalsäure, welche aber als unlösliches und deshalb unschädliches Kalksalz entfernt wird, da der Erdboden stets Kalk enthält. Es sind weiter zu nennen die Weinsäure, sowie eine Reihe von Amidosäuren,



insbesondere das Asparagin \parallel (Amidobernsteinsäureamid).



4. Auch die Fette und Öle dürften aus Stärke entstehen; sie dienen wie die Stärke als Reservestoffe der Pflanze.

5. Neben diesen wichtigsten Pflanzenstoffen sind als zum Teil ebenfalls industriell bedeutsame Pflanzenstoffe zu nennen

- die Gerbstoffe
- die Glykoside
- die Bitterstoffe
- die Alkaloide
- die Farbstoffe
- die ätherischen Öle und Harze.

Die Besprechung der auf pflanzlichen Rohstoffen basierenden Industrien beginnt zweckmäßig mit der großen und technisch wichtigsten Gruppe derjenigen, welche Kohlenhydrate verarbeiten.

1. Die Kohlenhydrate.

Es wurde schon oben betont, daß die Kohlenhydrate im allgemeinen doppelt so viel Wasserstoff- als Sauerstoffatome enthalten. Die wichtigsten Kohlenhydrate enthalten 6, 12, 18 oder ein höheres Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen; neuerdings hat man indes eine ganze Reihe von — technisch vorläufig unwichtigen — Kohlenhydraten mit 5 Kohlenstoffatomen als häufig in Pflanzen vorkommend nachgewiesen; hierhin gehören

- die Arabinose $C_5H_{10}O_5$
- die Xylose $C_5H_{10}O_5$
- die Ribose $C_5H_{10}O_5$;

auch hat man Substanzen kennen gelernt, welche von den letztgenannten Substanzen durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine CH_3 -Gruppe entstanden gedacht werden können und auch noch als Kohlenhydrate zu bezeichnen sind, obschon sie obiger Definition nicht mehr entsprechen. Hierhin gehören

- die Rhamnose $(CH_3)C_5H_9O_5$
- die Chinovose $(CH_3)C_5H_9O_5$
- die Fucose $(CH_3)C_5H_9O_5$.

Während diese technisch vorläufig wertlosen Produkte nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, ist nunmehr zunächst die wissenschaftliche Systematik derjenigen, großenteils praktisch überaus wichtigen Kohlenhydrate zu geben, welche 6, 12, 18 oder ein höheres Vielfaches von 6 Kohlenstoffatomen enthalten.

Man bezeichnet die Kohlenhydrate $C_6H_{12}O_6$ als Monosen, die Glieder der zweiten Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ als Disaccharide oder Saccharbiosen, die Substanzen mit 18 Kohlenstoffatomen als Trisaccharide oder Saccharotriosen, und die Substanzen mit 24, 30 und mehr Kohlenstoffatomen als Polysaccharide. Unter den Monosen gibt es solche,

welche die Aldehydgruppe $C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ und solche, welche die Keton-
gruppe $>C=O$ enthalten. Es bezeichnen die Formeln

$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$ eine
Aldohexose (Monose mit 6 Kohlenstoffatomen und einer Aldehyd-
gruppe)

$CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ eine
Keto-hexose (Monose mit 6 Kohlenstoffatomen und einer Keton-
gruppe).

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Kohlenhydrate
mit 6, 12, 18 usw. Kohlenstoffatomen. Die technisch wichtigen Sub-
stanzen sind durch *Cursivdruck* hervorgehoben.

I. Monosen mit 6 Kohlenstoffatomen (Hexosen) $C_6H_{12}O_6$

1. Aldohexosen

Traubenzucker (Glukose, Dextrose)

Mannose

Galaktose

Glucose

2. Keto-hexosen

Fruchtzucker (Fructose, Laevulose)

Sorbinose

II. Saccharobiosen, Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$

Rohrzucker, Rübenzucker (Saccharose, Saccharobiose)

Milchzucker (Laktose, Laktobiose)

Malzzucker (Maltose)

III. Saccharotriosen, Trisaccharide

Raffinose und andere

IV. Polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)_n$

Stärke und verwandte Stoffe

Gummiarten

Dextrin (Stärkegummi)

Cellulose (Holzfaserstoff, Lignose).

Alle Klassen von Kohlenhydraten kommen fertig gebildet in der
Natur vor; aber technisch werden die zur Alkoholerzeugung so wich-
tigen Monosen (und Biosen) meist aus den in viel größeren Massen
vorkommenden Biosen und Polysacchariden hergestellt. Schon aus
dieser Rücksicht ist es angemessen, zunächst die technische Gewinnung
der letztgenannten Stoffe, nämlich

des Rohrzuckers,

der Stärke,

der Cellulose

zu besprechen.

a. Die Abscheidung von Zucker, Stärke und Cellulose aus den Rohstoffen.

α. Zuckerfabrikation.¹⁾

Der Rohrzucker (Rübenzucker, Saccharose oder auch Saccharobiose) findet sich

im Zuckerrohr (<i>Saccharum officinarum</i>)	in Mengen von 15—20 %
in der Zuckerrübe (<i>Beta vulgaris</i>)	„ „ „ 8—18 %
in der Zuckerhirse	} jedoch sind diese Vorkommen ohne größere Bedeutung.
im Zuckerahorn	
in der Dattelpalme	
in der Birke	

Der Rohrzucker findet sich ferner in der Ananas, Erdbeere und Aprikose, wogegen die meisten anderen süßen Pflanzensäfte Traubenzucker und Fruchtzucker enthalten.

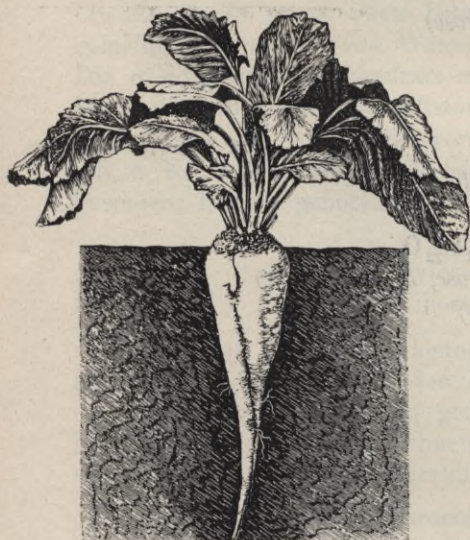


Fig. 66. Zuckerrübe.

Historisch sehr alt ist die Zuckerrohrkultur in China, Persien und Ostindien, von wo der Rohrzucker auch den Griechen und Römern bekannt wurde. Etwa seit dem 7. Jahrhundert n. Chr. wird fester Zucker gewonnen. Durch die Kriegszüge der Araber, die Kreuzzüge und die Kolonisation Amerikas und der Ostindischen Inseln durch Portugiesen, Spanier und Holländer wurde die Zuckerrohrkultur in den Tropen weit verbreitet. Der dort produzierte Rohrzucker wurde in Europa raffiniert, indes seit Mitte des 19. Jahrhunderts mehr und mehr durch den Rübenzucker verdrängt. Die größte Zuckerproduktion aus Zuckerrohr findet zur Zeit in

Kuba statt; bedeutend ist sie auch in Java, Manila, Mauritius, Martinique, Jamaika; in den Vereinigten Staaten produziert Louisiana Zuckerrohr, in Südamerika Brasilien und Peru; endlich sind China, Japan, Ostindien und die Sandwichinseln zu nennen.

Es war wesentlich die von Napoleon I. im November 1806 verhängte Kontinentalsperre, welche den Aufschwung der Zuckerfabrikation

1) Über das gesamte Gebiet der Rohrzuckerfabrikation und Raffination unterrichtet in kurzer, aber alle wichtigen Momente einschließenden Darstellung das empfehlenswerte Werk von H. Claaßen und W. Bartz, Die Zuckerfabrikation. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner. 1905.

aus der Zuckerrübe veranlaßte. Nachdem schon 1747 Marggraf in der schlesischen Runkelrübe Rohrzucker nachgewiesen und deren Anbau zum Zwecke der Zuckergewinnung empfohlen hatte, hatte Marggrafs Schüler Achard nach langen vergeblichen Bemühungen im Jahre 1801 die Begründung der ersten Rübenzuckerfabrik auf dem Gute Kunern unweit Breslau durchgesetzt. Indes ging in Deutschland nach Napoleons Sturz diese Fabrikation wieder ein, während sie sich in Frankreich hielt. Seit den 1830er Jahren aber wurde der Zuckerrübenbau auch in Deutschland wieder aufgenommen, und heute deckt Deutschland bei einem namhaften Export etwa ein Fünftel des Weltbedarfs an Zucker. Diesen Erfolg verdankt Deutschland einmal der Rübenveredelung, indem der Zuckergehalt der Rüben durch geeignete Zuchtwahl fortgesetzt gesteigert wurde, andererseits der Auffindung der Kalilager, welche der sehr kalibedürftigen Zuckerrübe — die zeitweise beobachtete Rübenmüdigkeit des Bodens erwies sich als durch

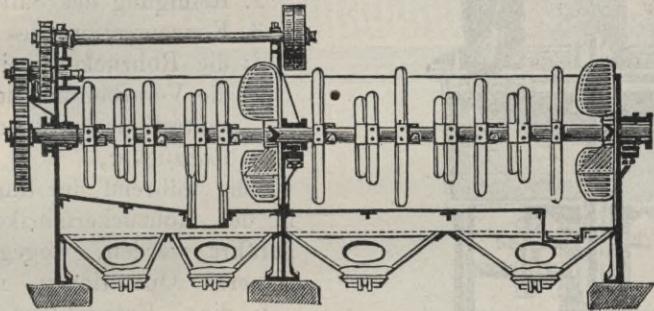


Fig. 67. Quirlwaschmaschine.

die Extraktion des ursprünglich vorhandenen Kaligehalts bedingt — billige künstliche Düngung ermöglichte, und endlich der fortgesetzten Vervollkommnung des Fabrikationsprozesses.

Ähnlich wie in Deutschland hat sich in Frankreich, Österreich-Ungarn und Rußland der Zuckerrübenbau eingebürgert und neuerdings haben denselben auch die Vereinigten Staaten von Nordamerika mit Erfolg eingeführt.

Die im Herbst geernteten, von den grünen Blättern befreiten Zuckerrüben enthalten 4—5% Mark, welche nach Auslaugen des Zuckers als sogenannte Schnitzel erhalten werden, und daneben 12—18% Zucker, 2—3% wasserlösliche anorganische und organische Bestandteile und rund 80% Wasser. Wenn also die zu Schnitzeln zerschnittenen Rüben mit Wasser ausgelaugt werden, so erhält man eine durch die genannten Nebenbestandteile verunreinigte Zuckerlösung. Diese die Abscheidung reinen Zuckers sehr erschwerenden Nebenbestandteile sind zu einem Viertel anorganischer Natur (Kali- und in geringerem Maße Natron-, Kalk-, Magnesia- und Eisensalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure,

Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure) und zu drei Vierteln organischer Natur (Eiweiß, Asparagin, Betain, Pflanzensäuren, wie Oxalsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Gerbsäure, Farbstoffe und Kohlenhydrate, welche kein Rohrzucker sind, darunter aus Rohrzucker entstandener Invertzucker, sofern die Rüben zu lange gelagert haben).

Da die Rüben nicht lange gelagert werden dürfen, so wird wenigstens die erste Extraktion des Rübenzuckers während der sogenannten Kampagne in den ersten Herbst- und Wintermonaten nach der Ernte beendet. Es handelt sich zunächst um folgende Operationen:

1. Gewinnung des Saftes,
2. Reinigung des Saftes,
3. Konzentration des Saftes,
4. die Rohzuckerarbeit, d. h. die Verarbeitung des Konzentrationsrückstandes auf Rohzucker,

welche während der Kampagne in den Rohzuckerfabriken ausgeführt werden, wogegen die ferneren Operationen, nämlich

5. die Entzuckerung der Melasse,
6. die Raffination des Rohzuckers

meist in getrennten Fabrikanlagen, den sogenannten Raffinerien erfolgen. Die Rohzuckerfabriken befinden sich vielfach im genossenschaftlichen Betrieb der Rübenbauer in nächster Nähe der Felder.

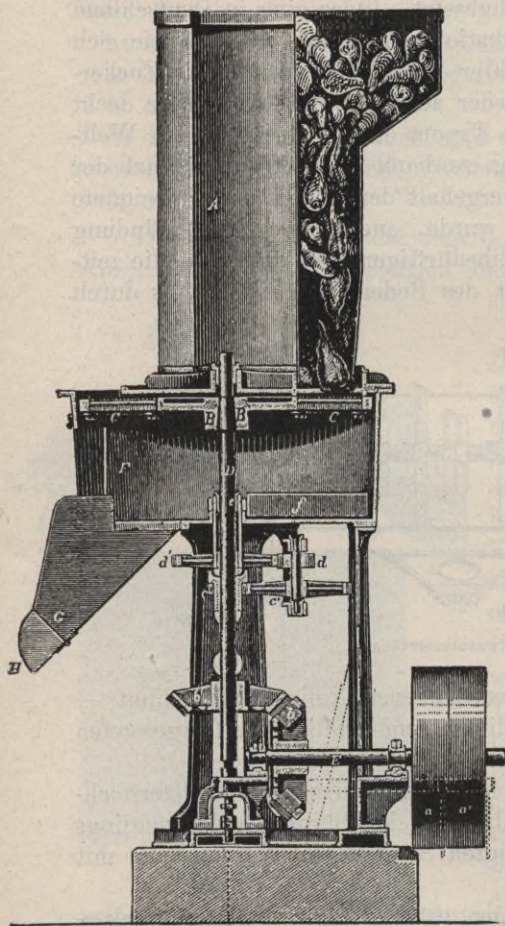


Fig. 68. Schnitzelmaschine.

Der Saftgewinnung geht die Reinigung der Rüben von anhaftender Erde in Waschmaschinen (Fig. 67) voraus, welchen die Rüben etwa durch ein Transportband zugeführt werden; der Schmutz wird durch die Abflusstutzen entfernt, während die kontinuierlich durch Auswurfkörbe entfernten gereinigten Rüben auf Sieben getrocknet und dann gewogen werden. Nachdem die Rüben sodann durch die Messer der Schnitzelmaschine (Fig. 68) in lange dünne Schnitzel von 0,5—1 mm Dicke zerschnitten sind, werden

diese Schnitzel in einer Diffusionsbatterie systematisch mit warmem Wasser ausgelaugt. Zu einer solchen Batterie gehören in der Regel 10 Diffuseure, die in 2 Reihen zu 5 angeordnet sind. Die Fig. 70a Seite 224 zeigt 2 derselben.

Die Extraktion des Zuckers findet in diesen Batterien nach dem Prinzip des Gegenstroms statt. Nachdem die Diffuseure mit Schnitzeln beschickt sind, läßt man reines Wasser in den Diffuseur I (Fig 70b Seite 225) eintreten. Die hier sich bildende Zuckerpflanze fließt durch den Überlauf (a) nach dem Diffuseur II (auf dem Wege dorthin wird sie in dem zugehörigen Kalorisorator (6) erwärmt), reichert sich dort weiter

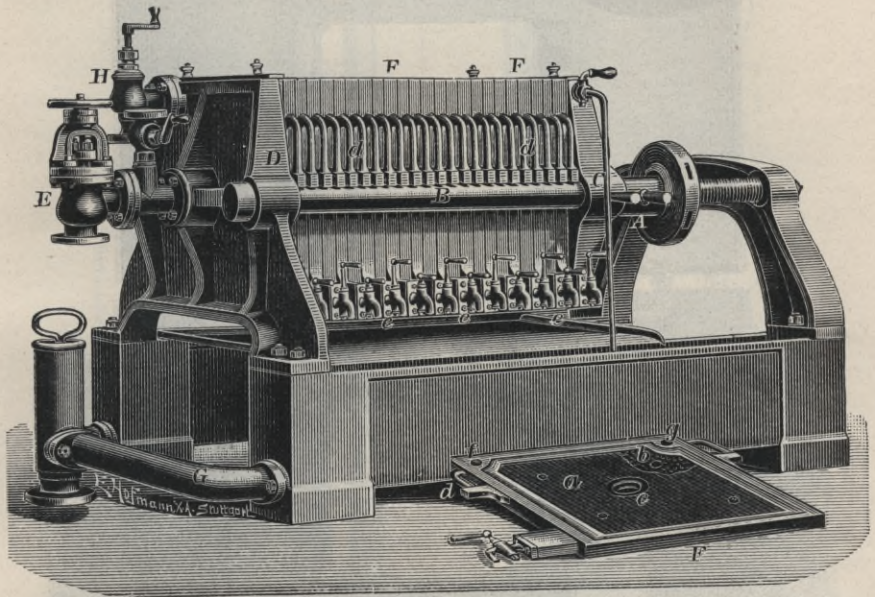


Fig. 69. Filterpresse.

mit Zucker an, fließt wiederum durch einen Kalorisorator nach III usw. Auf diese Weise wird schließlich in dem letzten Diffuseur eine konzentrierte Zuckerpflanze erhalten, welche zur Saftreinigung abgeleitet wird. Da andererseits die Schnitzel zuerst mit schon angereicherter, dann mit verdünnter Zuckerpflanze, zuletzt aber noch mit reinem Wasser gelaugt werden, geben sie ihren Zuckergehalt fast quantitativ ab. Ist dieser Moment erreicht, so wird der betreffende Diffuseur ausgeschaltet, die Schnitzel durch ein unten befindliches Mannloch entfernt und der Diffuseur alsdann mit frischen Schnitzeln beschickt. Die Schnitzel dienen noch feucht als Futter; da sie sich in feuchtem Zustande nicht allzulange halten und, in Mieten aufbewahrt, durch Gärungs- und Fäulnisvorgänge sauer werden und stark an Wert ver-

lieren, so stellt man vielfach durch Trocknen ein haltbares Futter daraus her, welches infolge hohen Eiweißgehaltes wertvoll ist.

Die nunmehr folgende Operation der Saftreinigung hat den Zweck, die oben erwähnten neben Zucker in den Rüben enthaltenen organischen Substanzen, welche die Kristallisation des Zuckers beeinträchtigen würden, soweit als möglich zu entfernen. Man behandelt zu dem Zweck den Saft bei mäßiger Hitze mit Kalkmilch, welche Oxalsäure

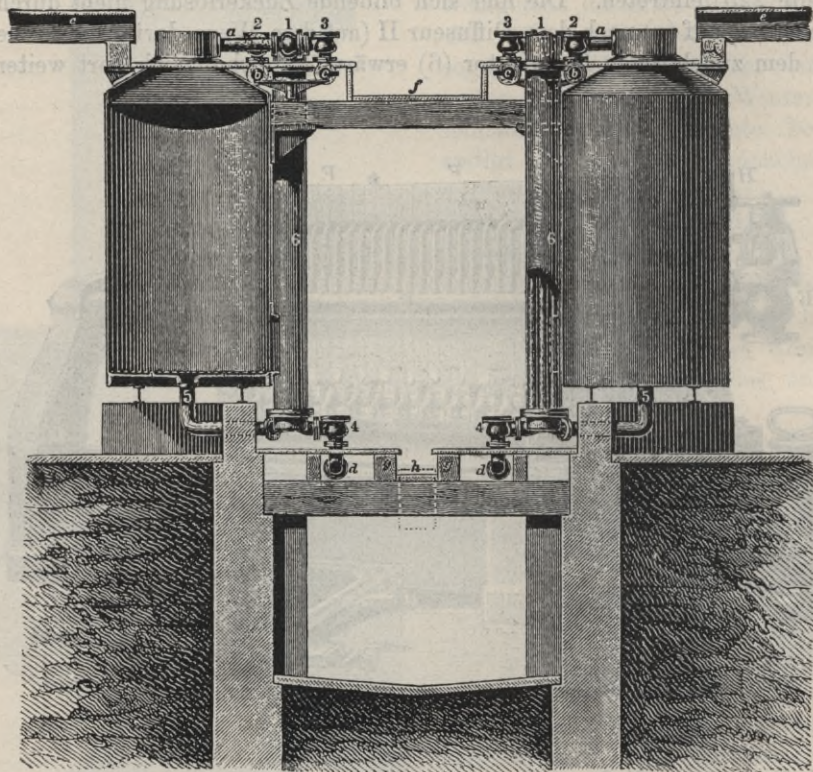


Fig. 70a. Diffusionsanlage.

als Calciumoxalat fällt, andere Säuren neutralisiert oder wie das Asparagin zersetzt, auch einen Teil der Farbstoffe niederschlägt. Man leitet alsdann Kohlensäure ein, welche die überschüssige, als Calciumsaccharat d. h. als Verbindung von Kalk und Zucker gelöste Kalkmilch in Form von kohlensaurem Kalk fällt, und filtriert den Scheideschlamm in Filterpressen (Fig. 69)¹⁾ ab. Vielfach leitet man

1) Die Konstruktion dieser und anderer wichtiger Apparate kann hier nicht näher erörtert werden. Es sei in dieser Hinsicht auf das vortreffliche Werk von A. Parnicke „die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik“ 2. Aufl. Frankfurt a. M. 1898, Verlag von H. Bechtold verwiesen.

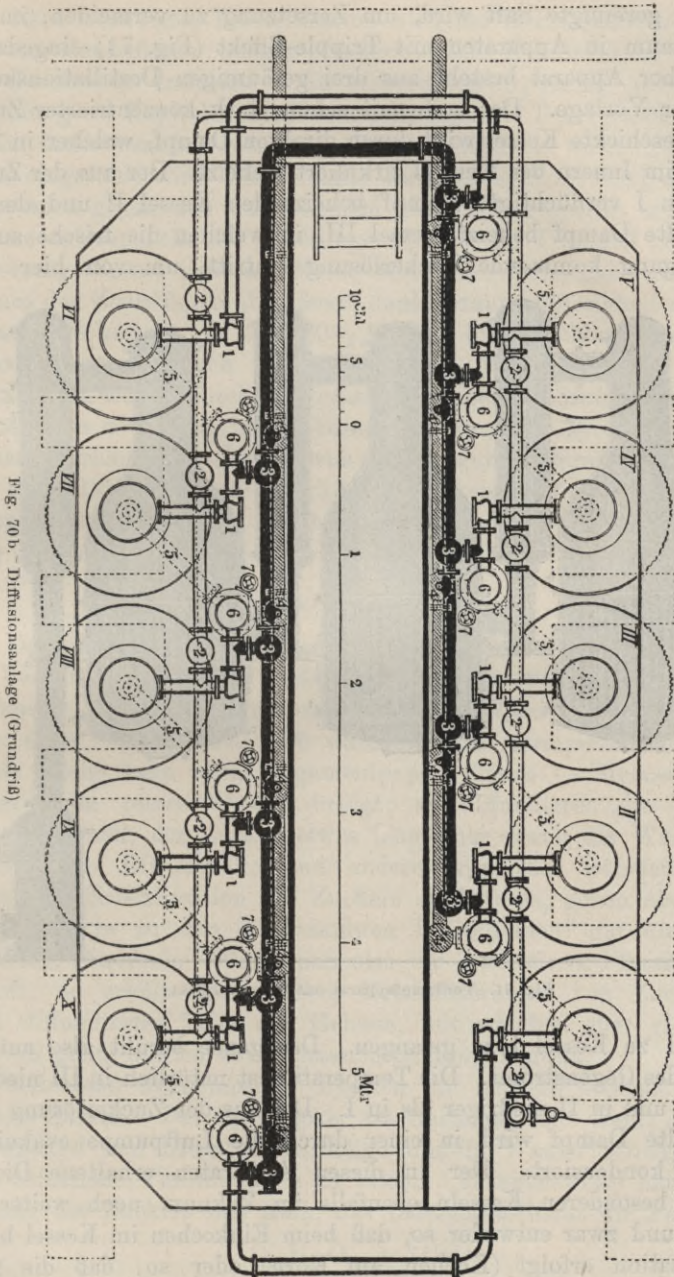


Fig. 70 b. Diffusionsanlage (Grundriss)

an Stelle der Kohlensäure zum Schluß Schwefligsäuregas ein, um den Saft besser zu entfärben.

Der gereinigte Saft wird, um Zersetzung zu vermeiden, im luftleeren Raum in Apparaten mit Trippl-Effekt (Fig. 71) eingedampft. Ein solcher Apparat besteht aus drei geräumigen Destillationskesseln und einer Vorlage. Der erste mit schon stark konzentrierter Zuckerlösung beschickte Kessel wird durch direkten Dampf, welcher in Hohlkörpern im Innern des Kessels zirkuliert, geheizt. Der aus der Zuckerlösung in I verflüchtigte Dampf beheizt den Kessel II und der hier entwickelte Dampf beheizt Kessel III, in welchen die frische aus der Saftreinigung kommende Zuckerlösung eintritt, um von hier durch

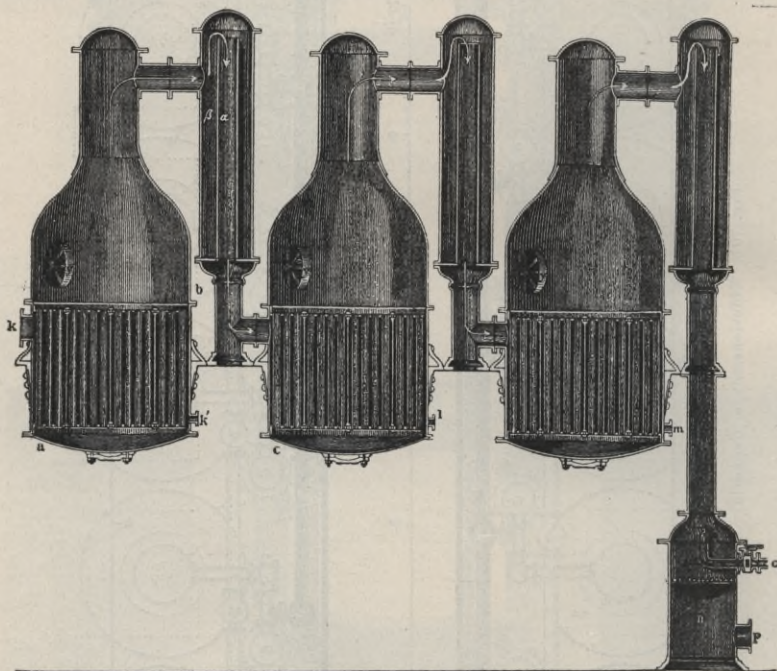


Fig. 71. Verdampfapparat mit Trippl-Effekt.

Kessel II zu Kessel I zu gelangen. Das ganze beruht also auf dem Prinzip des Gegenstroms. Die Temperatur ist natürlich in III niedriger als in II und in II niedriger als in I. Der aus der Zuckerlösung in III entwickelte Dampf wird in einer durch die Luftpumpe evakuierten Vorlage kondensiert. Der in diesen Apparaten erhaltene Dicksaft wird in besonderen Kesseln ebenfalls im Vakuum noch weiter eingekocht und zwar entweder so, daß beim Einkochen im Kessel bereits Kristallisation erfolgt (Kochen auf Korn) oder so, daß die fertig eingekochte Lösung beim nachfolgenden Erkalten in Kristallisiergefäßen langsam zur Kristallisation gelangt. Der letztere Fall bildet die Regel.

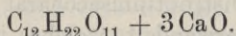
Nach beendigter Kristallisation wird der Kristallkuchen zerstoßen und in Zentrifugen ausgeschleudert. Die Konstruktion dieser in der chemischen Industrie weit verbreiteten Apparate geht aus der Abbildung im Kapitel Schießbaumwolle hervor. Der wesentlichste Teil ist eine äußerst schnell rotierende Siebtrommel B, in welche die Kristallmasse eingeführt wird. Die Kristalle werden ausgeschleudert, die Mutterlauge wird gegen den feststehenden Mantel A gespritzt und sammelt sich im unteren Teile der Zentrifuge. Die in der Trommel verbleibende mit wenig Wasser gedeckte Masse bildet den Rohzucker des Handels. Die aus den Zentrifugen ablaufende dunkelbraune Flüssigkeit nennt man Melasse, sie besteht aus etwa 20% Wasser, 30% Nichtzucker und 50% Zucker, der aber auch bei nochmaligem Einkochen nur zum Teil kristallisiert, weil er durch die Verunreinigungen in Lösung gehalten wird. Es ist daher notwendig, durch besondere chemische Prozesse den in der Melasse vorhandenen Zucker von den Verunreinigungen zu trennen.

Aus 100 kg Rüben von 13,4% Zuckergehalt erhält man etwa 11 kg Rohzucker (erstes, zweites und drittes Produkt zusammen) und 3 kg Melasse.

Melasseentzuckerung.

Dem Zweck der Melasseentzuckerung dienen eine ganze Reihe von Verfahren, von denen zunächst das nur unvollkommene osmotische Verfahren kurz besprochen werden soll. Wenn man auf die eine Seite einer sogenannten halb durchlässigen (semipermeablen) Wand — als solche kann etwa Pergamentpapier dienen — Melasse, auf die andere Seite reines Wasser bringt, so diffundieren die Salze der Melasse schnell, der Zucker etwas langsamer durch die Wand in das Wasser; die Eiweißstoffe und andere organische Substanzen aber, welche die Kristallisation des Zuckers erschweren, gehen als Kolloide (im Gegensatz zu den erstgenannten Kristalloiden) gar nicht durch die Wand hindurch. Wenn man also die diffundierte Flüssigkeit verdampft, so erhält man weitere Kristallisationen von Zucker. Die nicht diffundierten Teile der Melasse, mit welchen aber viel Zucker verloren geht, werden zur Wiesenberieselung benutzt.

Bedeutend ökonomischer arbeiten die neueren sogenannten Saccharatverfahren. Der Rohrzucker ist imstande, mit Kalk, Strontian, Bariumoxyd und Bleioxyd salzartige und in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen zu bilden. Beispielsweise hat die Verbindung des Zuckers mit Kalk, das Calciumsaccharat die Formel



Behandelt man also die mit Wasser verdünnte Melasse mit den genannten Oxyden, so erhält man Niederschläge der entsprechenden Saccharate, während die anorganischen Salze und organischen Verunreinigungen

des Zuckers in Lösung bleiben und durch die Filterpresse entfernt werden können. Offenbar ist dasjenige Oxyd am besten, welches ein völlig unlösliches Saccharat bildet; dies trifft für das Strontiumoxyd zu; dagegen ist das Calciumsaccharat nicht ganz unlöslich in Wasser. Aber der Kalk ist billiger als Strontian, auch fügt sich, wie wir sehen werden, die Melasseentzuckerung durch Kalk sehr glücklich in den Rohzuckerbetrieb ein; die Rohzuckerfabriken arbeiten deshalb meist nach dem Kalkverfahren, während die großen Raffinerien mit Strontian (vereinzelt mit Baryt) arbeiten und die mit dem Kalkverfahren verbundenen kleinen Verluste an Zucker vermeiden.

Das Kalksaccharatverfahren wird in den Rohzuckerfabriken meist in folgender Weise ausgeführt. Die Melasse wird mit so viel Wasser verdünnt, daß sie 7% Zucker enthält; darauf wird staubförmiger Ätzkalk eingerührt, welcher sich in Berührung mit der zuckerhaltigen Flüssigkeit in Tricalciumsaccharat verwandelt. Das letztere Salz ist in Wasser so schwer löslich, daß die Lauge nur mehr 0,7% Zucker enthält. Ein Teil dieses gelösten Zuckers kann aber noch durch Erhitzen ausgeschieden werden. Das Tricalciumsaccharat wird in Filterpressen gesammelt, die abfließende, Kalisalze, Phosphorsäure und organische Substanzen enthaltende Lauge wird zur Berieselung von Wiesen oder Rieselfeldern benutzt. Das abgepreßte Tricalciumsaccharat wird nun in den Rohzuckerfabriken ohne weitere Reinigung an Stelle von Ätzkalk zu der oben beschriebenen Saftreinigung benutzt. Das Saccharat wird dabei unter Abscheidung seines Zuckergehalts zerlegt und der Kalk reinigt den Zuckersaft in der beschriebenen Art und Weise.

Vollkommener als das Kalkverfahren ist die

Melasseentzuckerung mit Strontian.

Man versetzt die Melasse mit einer Lösung von Strontiumhydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2$ in heißem Wasser, so daß auf ein Molekül Zucker etwa $1\frac{1}{2}$ Moleküle Strontiumhydroxyd kommen. Nach dem Erkalten sind etwa $\frac{4}{5}$ des Zuckers als Monostrontiumsaccharat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{SrO}$ ausgeschieden und werden abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Der Rest des Zuckers wird aus der Mutterlauge durch Zusatz überschüssigen Strontiumhydroxyds als in Wasser fast völlig unlösliches Bistrontiumsaccharat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{SrO}$ gefällt. Die von diesem Salz abfiltrierte Lauge ist also zuckerfrei; da sie aber noch strontiumhaltig ist, muß durch Einleitung von Kohlensäure zunächst noch Strontiumcarbonat gefällt werden, bevor die Endlauge zur Berieselung dienen kann. Das abfiltrierte Distrontiumsaccharat wird durch Melasse in Monostrontiumsaccharat verwandelt, welches in Wasser suspendiert mit Kohlensäuregas behandelt wird. Dabei bildet sich Strontiumcarbonat und eine reine wässrige Zuckerlösung, die im Vakuum eingekocht unmittelbar reinen Konsumzucker liefert. Das Strontiumcarbonat wird

zu Ziegeln geformt und zu Strontiumoxyd SrO gebrannt, so daß nur die unvermeidlichen Fabrikationsverluste an Strontian ergänzt werden müssen.

Es sei noch bemerkt, daß die Melasse vorteilhaft (z. B. in Frankreich) auch zur Alkoholgewinnung benutzt wird; in Deutschland schließt die Steuergesetzgebung diese Verwertung aus. Wo die örtliche Lage der Zuckerfabriken die Verwertung der entzuckerten Melasse zur Berieselung nicht zulassen, verdampft und calciniert man diese Abwässer. Der Rückstand besteht zu etwa 45—55 % aus Kaliumcarbonat (Pottasche), doch gehen die wertvollen Ammoniakverbindungen der Melasse hierbei verloren, ganz abgesehen von den Unkosten des Eindampfens so großer Flüssigkeitsmengen.

Im Anschluß an die Melasseentzuckerung ist nunmehr noch der

Zuckerraffineriebetrieb

zu besprechen, welcher die Gewinnung reinen Konsumzuckers aus dem Rohzucker bezweckt. Der eigentlichen Reinigung geht meist eine Vorreinigung, bestehend in dem Decken des zentrifugierten Rohzuckers mit warmer Zuckerlösung voraus; alsdann folgt ein Umkristallisieren des Zuckers aus Wasser. Die Lösung muß vollkommen entfärbt und geklärt werden; beiden Zwecken diente früher ausschließlich das Filtrieren der warmen Zuckerlösung über Knochenkohle, welche in Filtriertürmen (vergl. Fig. 72) sich befand. Die Knochenkohle wurde nach einiger Zeit unwirksam und mußte durch Waschen mit Salzsäure und Vergärung der von der Kohle aufgesaugten Kohlenhydrate und nachfolgendes Glühen wieder aufgefrischt werden. Wenn indes die Kohle mehrfach aufgefrischt war, so konnte diese Operation nicht mehr mit Erfolg wiederholt werden und die Knochenkohle mußte auf Superphosphat

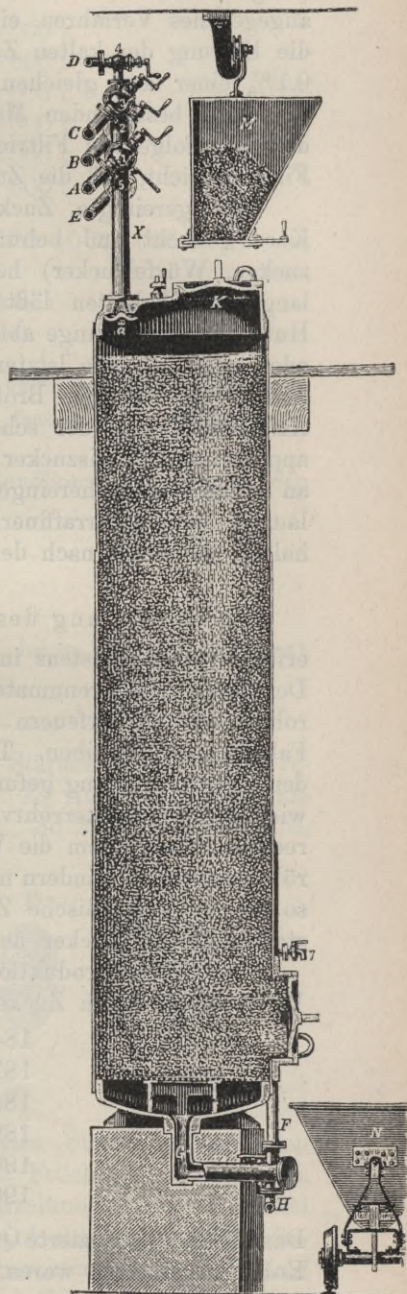


Fig. 72. Kohlenfilter (Durchschnitt).

(vergl. S. 57) verarbeitet werden. Es bedeutet daher ein von Soxhlet angegebenes Verfahren einen erheblichen Fortschritt, nach welchem die Klärung der kalten Zuckerlösung durch Verrühren derselben mit 0,1 % einer aus gleichen Teilen Holzschleifmehl und geschlemmter Kieselgur bestehenden Masse bewirkt wird; diese Masse bildet bei dem nachfolgenden Filtrieren auf den Filtertüchern eine so wirksame Filterschicht, daß die Zuckerlösung völlig blank abläuft.

Die gereinigte Zuckerlösung wird nunmehr im Vakuum auf Korn gekocht und behufs Herstellung von Melis (Hut- oder Brotzucker, Würfelzucker) heiß in eiserne Hutformen gegossen. Nach langsamen Erkalten läßt man aus der unten stehenden Spitze des Hutes die Mutterlauge abfließen, deckt mit reiner Zuckerlösung, saugt oder schleudert die letztere aus und trocknet bei 50—55°. Auf ähnliche Weise werden Brote und Würfel hergestellt. Dagegen wird Kristallzucker in der schon oben erwähnten Weise im Vakuumkochapparat und Kandiszucker durch langsames Kristallisieren des Zuckers an in die Lösung hereingehängten Fäden hergestellt. Aus den Mutterlauge der Zuckerraffinerien wird natürlich auch wieder Melasse erhalten, die meist nach dem Strontianverfahren verarbeitet wird.

Die Gewinnung des Rohrzuckers aus dem Zuckerrohr erfolgt bisher meistens in viel primitiverer Weise als aus den Rüben. Der Mangel an Brennmaterial in den Tropen zwingt dazu, die Zuckerrohrabfälle zu verfeuern und mit einem Minimum an Brennstoff die Fabriken zu betreiben. Trotzdem hat das Diffusionsverfahren auch in den Tropen Eingang gefunden. Es ist also mit einer lebhafteren Entwicklung der Zuckerrohrverarbeitung zumal in Kuba für die Folge zu rechnen. Da zudem die Vereinigten Staaten in die Reihe der Zuckerrüben bauenden Ländern mit bestem Erfolg einzutreten begonnen haben, so ist die europäische Zuckerindustrie wesentlich auf die Konsumsteigerung an Zucker auf dem Kontinent von Europa hingewiesen.

Die Zuckerproduktion aus Rüben beträgt mehr als 60 % der Weltproduktion an Zucker. Deutschland erzeugte

1840/41	14 000 t
1870/71	186 000 t
1880/81	573 000 t
1890/91	1 320 000 t
1900/01	1 979 000 t
1901/02	2 073 000 t.

Das 1900/01 produzierte Quantum wurde in 448 Betrieben, von denen 395 Rohzuckerfabriken waren, gewonnen. Zur Erzeugung von 1 kg Rohzucker waren in dem genannten Jahre 7,07 kg Rüben erforderlich. Die verarbeiteten 13 254 000 t Rüben wurden auf 447 706 Hektar geerntet.

Im Jahre 1901/02 produzierten ferner

Österreich Ungarn	1 225 000 t
Frankreich . . .	1 028 000 t
Belgien	312 000 t
Niederlande . . .	176 000 t
Rußland	1 006 000 t
Schweden	107 000 t.

Die Weltproduktion an Zucker betrug 1901/02 10 710 000 t; hiervon waren

6 860 000 t Rübenzucker
3 850 000 t Rohrzucker.

Seit dem Jahre 1853/54 hat sich die Produktion an Rohrzucker verdoppelt, während diejenige an Rübenzucker fast auf das 33 fache gestiegen ist.

Der Zuckerkonsum auf den Kopf der Bevölkerung betrug in den Jahren 1885—1889 in

England	32,6 kg pro Jahr
den Vereinigten Staaten	24,5 „ „ „
Frankreich	10,7 „ „ „
Deutschland	7,8 „ „ „ (im Jahre 1900/01 12,29 kg).

β. Stärkefabrikation.

Es wurde bereits oben erwähnt, daß die Stärkekörner als Reservestoffe von den Pflanzen abgelagert werden. Es sind stets bestimmte Organe, wo die Pflanze die Stärke ablagert. So findet sich dieselbe,

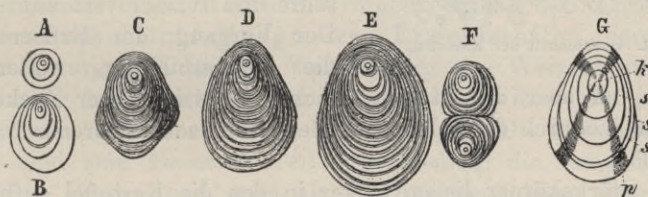


Fig. 73. Kartoffelstärke.

um gleich die für die Industrie wichtigsten Stärke enthaltenden Rohstoffe zu nennen, in den Körnern bezw. Früchten beim Weizen, Mais, Reis, der Roßkastanie; in den Wurzelknollen der Kartoffel und im Mark der Sagopalme. Die Stärke wird abgelagert als Stärkemehl, dessen Körner für jede Pflanze eine charakteristische Form und Größe haben. Die Abbildung zeigt die Kartoffelstärke in 300facher Vergrößerung.

Die mittlere Zusammensetzung der wichtigsten Rohstoffe der Stärkefabriken ergibt sich aus folgender Tabelle:

	Kartoffel	Weizen	Reis
Wasser.	76 %	13,5 %	13,1 %
Stärke	18,7	64,0	76,8
Stickstofffreie Extraktstoffe	1,0	3,8	
Rohfaser (Cellulose)	0,8	2,5	0,6
Fett.	0,2	2,0	0,6
Stickstoffhaltige Substanz(Eiweißetc.)	2,1	12,5	7,8
Asche	1,2	1,7	1,0

Stärke aus Kartoffeln.

Bei dem sehr hohen Wassergehalt der Kartoffel kann man deren zwischen 14 und 28 % schwankenden Stärkegehalt annähernd durch

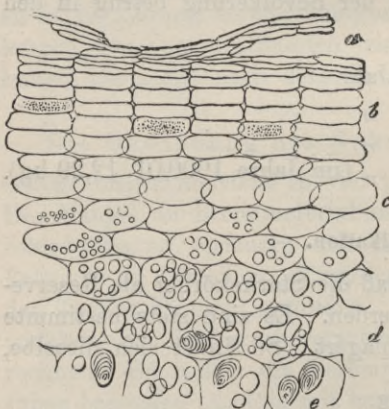


Fig. 74. Querschnitt der Kartoffel.

Bestimmung des spezifischen Gewichts ermitteln, welches zwischen 1,08 und 1,15 liegend mit zunehmendem Stärkegehalt steigt. Wichtig für eine rationelle Verarbeitung der Kartoffel ist ferner der Umstand, daß man sie nicht zu lange lagern und nicht erfrieren lassen darf. Beim Lagern findet nämlich ein Verbrauch an Stärkekörnern statt, welche bei dem Atmungsprozeß erst in Zucker umgewandelt und dann zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Der Vorgang des Erfrierens läßt die Zuckerbildung weiter fort-

schreiten, da aber die Atmung stockt, so wird dieser Zucker nicht verbrannt, wodurch der bekannte süße Geschmack erfrorener Kartoffeln sich erklärt.

Die Stärkekörnern liegen locker in den die Kartoffel aufbauenden Zellen. Wie die Abbildung des unter dem Mikroskop betrachteten Querschnitts einer Kartoffel zeigt, sind die peripheren Oberhaut- (a), Borken- (b) und Rindenzellen (c) frei von Stärkekörnern, welche sich vielmehr in den inneren Markzellen (d) finden. Man muß also, um Stärke zu fabrizieren, das Zellgewebe zerreißen und die Stärkekörnern durch einen Wasch- und Schlämmprozess von dem Zellgewebe trennen. Vorher werden die Kartoffeln, ähnlich wie die Zuckerrüben in Waschmaschinen gereinigt und sodann in Reibmaschinen verschiedener Konstruktion zerrieben. Der enthaltene Brei, bestehend

1. aus Stärkekörnern,

2. aus zerkleinerter Kartoffelfaser, der sogenannten „Pülpe“ (dieselbe enthält natürlich auch noch Zellen, deren Wände bei dem Reiben nicht zerrissen wurden und deren Stärkegehalt, etwa 10—15% der vorhandenen Stärke, verloren geht),

3. dem durch Wasser verdünnten Fruchtsaft der Kartoffeln, wird in Siebapparaten mit Wasser geschlämmt. Die Pülpe bleibt auf den Sieben zurück und dient als Viehfutter; die hindurchgehende Milch, welche die Bestandteile des Fruchtwassers gelöst und die Stärkekörner, sowie kleine Faserteilchen, suspendiert enthält, läßt man absetzen. Da die Stärkekörner spezifisch schwerer sind als die Faserteilchen, so setzt sich zuerst reine Stärke, später ein Gemenge von Stärke und Faserteilchen ab, von welchem letzteren aber noch ein Teil in dem Fruchtwasser suspendiert bleibt. Man verwendet aus diesem Grunde, und um die in dem Fruchtwasser gelösten Eiweißstoffe, Kali und Phosphorsäure zu verwerten, die Abwässer der Stärkefabriken zur Wiesenberieselung.

Der Stärkebrei wird nochmals mit Wasser aufgerührt und setzt sich dann in Schichten verschiedener Reinheit wieder ab, welche man durch Schneiden oder Schaben von einander trennt. Die so gewonnene Stärke ist noch sehr naß. Durch Zentrifugieren verringert man den Wassergehalt von 45 auf etwa 36—38%, worauf man in mäßig warmen (25°) Räumen trocknet, um eine etwa 16—18% Wasser enthaltende Stärke in den Handel zu bringen. Wasserärmere Stärke würde aus der Luft wieder Feuchtigkeit aufnehmen.

Stärke aus Weizen.

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, enthält der Weizen neben Stärke sehr erhebliche Mengen von Eiweißstoffen, deren hoher Nährwert naturgemäß bei der Verarbeitung des Weizens auf Stärke um so mehr berücksichtigt werden muß, als der Wert dieser Eiweißstoffe den der Stärke übersteigt. Die Eiweißstoffe des Weizens sind zum kleineren Teil wasserlöslich; die Hauptmenge ist unlöslich in Wasser und wird als Kleber bezeichnet. Der Kleber wird als gelbgraue elastischzähe Masse erhalten, wenn man Weizenmehl mit Wasser zum Teig rührt und diesen Teig unter Wasser ausknetet.

Die Trennung von Stärke und Kleber hat in früherer Zeit Schwierigkeiten gemacht. Es gibt daher eine ganze Reihe von Fabrikationsverfahren, von denen nur die wichtigsten hier besprochen werden können. Zunächst ist die Trennung von Stärke und Kleber mittels Gärung zu erwähnen. Bezüglich des Begriffs „Gärung“ sei auf das Kapitel Gärungsgewerbe verwiesen. In dem vorliegenden

Falle wird die Gärung durch das aus einer früheren Operation stammende Sauerwasser eingeleitet, welches zunächst eine alkoholische, im weiteren Verlauf eine unter Bildung von Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure verlaufende saure Gärung veranlaßt. Durch diese Säuren, sowie auch durch den Lebensprozeß von Bakterien, wird der Kleber teils gelöst, teils so verändert, daß er von den unverändert bleibenden Stärkekörnern getrennt werden kann. Nach 10—14tägiger Dauer der Gärung wird das Sauerwasser abgegossen und die Masse schnell verarbeitet, damit sie nicht fault. Man wäscht dieselbe in Siebtrommeln mit Wasser, erhält dabei eine Stärkemilch, welche man absetzen läßt und Rückstände von Hülsen und Kleber, welche als Schweinefutter verwertet werden. Diese Operationen sind also ganz ähnlich den in der Kartoffelstärke-Fabrikation üblichen. Auch die Weizenstärke wird durch Schlämmen mit Wasser weiter gereinigt und durch Zentrifugieren entwässert.

Vorteilhafter ist ein neueres von Fesca herrührendes Verfahren der Weizenstärkefabrikation. Dabei wird das Weizenmehl in der Zentrifuge mit Wasser gewaschen. Die Stärkekörner werden, wenn auch nicht quantitativ, mit dem Wasser weggeschlämmt und durch Absetzen Stärke gewonnen. Der Kleber, mit dem Rest der Stärke, bleibt auf der Zentrifuge zurück. Dieses eiweißreiche Klebermehl ist nun wertvoller als die Stärke und da es bei dem Gärungsverfahren verloren geht, so ist das Fescasche Verfahren erheblich ökonomischer. Das Klebermehl wird entweder enthülst und auf Makkaroni verarbeitet oder es gibt gewalzt das Lucin, welches als Ersatz des Albumins in der Zeugdruckerei benutzt wird.

Die folgenden Zahlen geben einen Überblick über die Resultate, welche bei der Verarbeitung von Weizen nach den beiden beschriebenen Verfahren erhalten werden. Es ergeben 100 kg Weizen

nach dem Gärungsverfahren:	nach Fesca:
59 kg Stärke Nr. I,	40 kg Stärke Nr. I,
5,5 „ Kleberstärke,	54,3 „ Klebermehl, (Kleber u.
11,5 „ Hülsen,	Kleberstärke),
24 „ Verlust durch saure Abwässer,	5,7 „ Verlust.

Stärke aus Reis.

Das Reiskorn ist umgeben von 2 Hüllen, einer äußeren, nicht mit verwachsenen, der Spelze und einer inneren, der sog. Silberhaut, welche als Reisfuttermehl einen Handelsartikel bildet. Im Reiskorn ist die Stärke, wie die oben (S. 232) angeführte Zusammensetzung zeigt, ebenfalls stark mit Eiweißstoffen verkittet; von den verschiedenen Fabrikationsmethoden hat sich in diesem Fall nur eines, das Natronverfahren bewährt.

Die enthülsten Reiskörner werden mit verdünnter Natronlauge ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ % Ätznatron) eingequellt. Der in Lösung gehende Kleber wird aus der abfiltrierten Lösung mit Säuren wieder ausgefällt, wobei Produkte von hohem Stickstoffgehalt erhalten werden, welche meist zu Futterzwecken, teilweise auch als Appreturmittel benutzt werden. Die gequellten Reiskörner werden mit verdünnter Natronlauge, welche noch weitere Kleberstoffe löst, gemahlen und die erhaltene Stärkemilch in üblicher Weise auf Stärke verarbeitet. Die gereinigte Reisstärke wird in Blöcke geformt und bei 50—60° getrocknet, so daß der Wassergehalt von 42—44 % auf 25—28 % sinkt. Die zusammengeschrumpften Blöcke werden mit Papier umwickelt in Pappkästen weiter auf etwa 12 % Wassergehalt getrocknet. Dabei erfolgt der bekannte strahlige Zerfall der Stärkeblöcke. Man läßt diese alsdann an der Luft wieder Feuchtigkeit (bis auf ca. 15% Wasser anziehen) und entfärbt erforderlichenfalls mit Ultramarin, um ein verkaufsfertiges Produkt zu erhalten.

Die Stärke dient als Nahrungsmittel, zum Stärken der Wäsche und Appretieren der Gewebe, als Klebemittel (Kleister), als Verdickungsmittel für die Farben beim Zeugdruck, beim Leimen des Papiers. Die fernere Verwendung der Stärke als Rohmaterial der Dextrinfabrikation, sowie der Gärungsgewerbe (Alkoholgewinnung), ist weiter unten eingehend zu besprechen.

γ. Cellulose (Zellstoff).

Schon auf S. 219 und 217 wurde kurz erwähnt, daß die Cellulose das komplizierteste Polysaccharid ist, welches man kennt und daß die Zellwände aus Cellulose bestehen. Es sei in dieser Hinsicht auch auf das auf S. 134 über das Wachstum der Pflanzen und insbesondere der Bäume Gesagte verwiesen. Die Cellulose ist danach der Hauptbestandteil des Holzes. Schon die Besprechung des Holzes und seiner Destillationsprodukte hat die wichtige Bedeutung des Holzes und damit der Cellulose erwiesen; es ist dabei aber zu bedenken, daß auch Torf, Braunkohlen und Steinkohlen zum großen Teil Cellulose-derivate sind, wenn auch diese Cellulose in langen Zeiträumen chemisch tiefgreifende Änderungen erlitten hat.

Die Pflanzenzellen haben die verschiedenartigsten Formen. Ihre aus Cellulose bestehenden Zellwände haben große Festigkeit, sowie andere technologisch wertvolle Eigenschaften. So sind sie ungemein widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse und gegen Chemikalien, sie sind elastisch und lassen sich, entweder direkt oder nach entsprechender Reinigung zu den verschiedenartigsten Geweben verarbeiten (Baumwollgewebe, Leinen, Jute) oder mit Wasser gerührt verfilzen (Papier). Endlich ist die gereinigte Cellulose ein wichtiges Roh-

material für wichtige Erzeugnisse der chemischen Industrie (Nitrocellulose, rauchloses Pulver, künstliche Seide).

Die Verarbeitung der Cellulose (Baumwolle, Flachs, Jute) zu Geweben, wird, soweit sie in dem Rahmen dieses Buches überhaupt kurz zu skizzieren ist, in dem Kapitel Gespinnstfasern, Färberei und Druckerei, besprochen.

An dieser Stelle sind daher nur die chemischen Grundlagen der Papierfabrikation und im Zusammenhang damit die Gewinnung

reiner Cellulose, auf deren weitere chemische Umwandlungen unten zurückzukommen sein wird, zu besprechen. Da die Gewinnung reiner Cellulose, in erster Linie im Interesse der Papiergewinnung sich als Großindustrie entwickelt hat, so ist es zweckmäßig mit der historischen Entwicklung der Papierfabrikation zu beginnen.

Man ist heutzutage imstande aus den verschiedensten Arten von Cellulose, also aus verschiedenen Pflanzenfasern Papier herzustellen. Aber erst ganz allmählich hat man gelernt, diese verschiedenen Rohstoffe zu brauchbarem Papier zu verarbeiten. Im Altertum hat man das

letztere nur aus der Papyrusstaude hergestellt, welche noch bis zum 11. oder 12. Jahrhundert in Europa benutzt wurde, jetzt aber nur noch an wenigen Orten in größerer Menge wächst. In den langen Stengeln dieser Pflanze befindet sich ein Mark, welches man noch feucht in dünne Streifen zerschnitt, die zu Blättern mit Hilfe des in der Pflanze enthaltenen oder auch noch künstlich zugesetzten Klebstoffs verbunden werden. Aus einer anderen auf Formosa wachsenden Pflanze (*Aralia papyrifera*) wird noch heute auf ähnliche primitive Weise das sog. Reispapier hergestellt.

Die Verwendung anderer Rohstoffe, wie sie zur Herstellung sowohl größerer Bogen als auch großer Massen von Papier notwendig



Fig. 75.

war, hatte die Zerfaserung der Rohstoffe und die Erfindung von Verfahren zur Voraussetzung, welche die Herstellung eines Papierfilzes aus dem Papierbrei ermöglichten. Diese mechanischen Verfahren werden unten kurz besprochen.

Dieselben sind anscheinend zuerst in China angewandt worden, wo man aus der Bastrinde des Papiermaulbeerbaums (*Broussonetia papyrifera*) später aus anderen Baumwollfasern, aus Stroh und endlich auch aus alten aus Cellulose (Baumwolle, Leinen) bestehenden Lumpen Papier herstellte. Der genannte Papiermaulbeerbaum (Kodzu), sowie zwei andere als Gampi (*Wickströmia canescens*) und Mitsumata (*Edgeworthia papyrifera*) bezeichnete Pflanzen bezw. deren Bastrinde werden noch heute als vorzügliches Rohmaterial der Papierfabrikation in China und Japan verwandt. Man kocht die sorgfältig von der äußeren Rinde und dem Mark getrennte Bastrinde mit Kalkmilch und schöpft die gewaschene und zu einem zarten Brei zerriebene Masse mit Formen.

Das Verfahren des Verfilzens und Schöpfens der Papiermasse drang von China aus nach den Küsten des mittelländischen Meeres und kam nach Deutschland durch die Kreuzfahrer. Da die genannten in China und Japan gebräuchlichen Pflanzen in Europa nicht gedeihen, so bildeten zunächst die Lumpen für einige Jahrhunderte das ausschließliche Rohmaterial der europäischen Papierindustrie. Es ist dabei nochmals ausdrücklich zu betonen, daß die dem Zweck entsprechenden Lumpen ausschließlich aus pflanzlicher Cellulose bestehen, also aus Flachs, Hanf oder Baumwolle hergestellt sein müssen; Lumpen aus Wolle oder Seide sind in der Papierfabrikation nicht verwendbar. Die Lumpen werden, ähnlich wie die Bastrinden in China und Japan durch Kochen mit Alkali gereinigt und danach verfilzt und geschöpft.

Der ungeheueren Steigerung des Papierbedarfs im 19. Jahrhundert genügten nun die verfügbaren Lumpenvorräte in keiner Weise. Man mußte also — und zwar insbesondere für die billigeren Papiersorten — neue Rohstoffe einführen und fand solche in der Cellulose

aus Stroh,
 „ Espartogras,
 „ Holz

und anderen Rohstoffen. Das Espartogras wächst in Spanien und in Nordafrika in großen Massen.

Ein zur Herstellung geringwertiger Papiere (Packpapier, Pappdeckel) bereits verwendbarer Rohstoff kann schon auf rein mechanischem Wege hergestellt werden. Es ist dies der durch Zerfasern des Holzes gewonnene Holzschliff, welcher indes noch die ganzen inkrustierenden Substanzen enthält und daher am Licht bald mißfarbig wird. Es muß daher auf chemischem Wege aus diesen Roh-

stoffen eine mehr oder weniger reine Cellulose hergestellt werden, wenn ein brauchbares Papier daraus fabriziert werden soll. Diese Verfahren sind daher zunächst zu besprechen, bevor auf die Papierfabrikation selbst näher eingegangen werden kann.

Chemische Isolierung der Cellulose (Zellstofffabrikation).

Zum Verständnis dieser Verfahren ist vorzuschicken, daß die verholzten Pflanzenzellen aus Zellwand und Zellsaft bestehen. Während der letztere fast nur wasserlösliche Bestandteile enthält, die also schon beim Zerkleinern der Rohmaterialien, also z. B. der Herstellung des Holzschliffs ausgewaschen werden, bestehen die Zellwände aus Cellulose und den sog. inkrustierenden Substanzen, welche chemisch wenig erforscht mit dem Sammelnamen Lignin bezeichnet werden. Die Anwesenheit von Lignin in Cellulose oder Papier ist leicht zu erkennen an der beim Betupfen mit einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure auftretenden Rotfärbung. Das Lignin ist nun glücklicherweise gegen eine ganze Reihe von Chemikalien weniger widerstandsfähig als die Cellulose; man kann die letztere also auf chemischem Wege leicht reinigen und benutzt dazu die folgenden Verfahren.

Das Natronverfahren.

Die von Rinde und Ästen befreiten Holzstämme (man benutzt insbesondere Tanne, Fichte, Espe und Linde, seltener Birke und

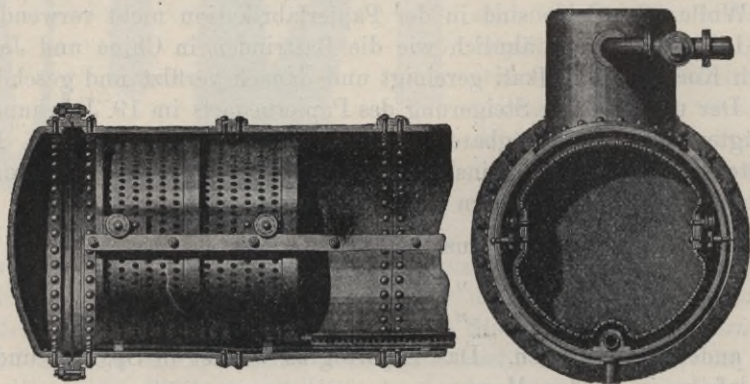


Fig. 76. Kessel für das Natronverfahren.

Buche) werden zerkleinert und der erhaltene Holzschliff mit verdünnter Natronlauge in verschlossenen Eisenblechkesseln bei 6 bis 8 Atmosphären (also einer Temperatur von 160—170°) einige Stunden gekocht. Die Abbildung zeigt die Einrichtung eines solchen Kessels, der innere siebartige Behälter kann herausgezogen werden

und wird, mit Holzschliff beschickt, wieder in den Kessel geschoben. Mehrere Kessel sind zu einem System verbunden; die Lauge tritt in den Kessel 1 ein, fließt von da nacheinander zum zweiten, dritten etc. Kessel. Umgekehrt wird der Zellstoff in dem letzten Kessel zunächst mit der schmutzigen aus dem vorhergehenden Kessel kommenden Lauge behandelt; allmählich wird diese durch reinere Lauge verdrängt, bis schließlich der schon vorgereinigte Holzschliff mit frischer Natronlauge völlig gereinigt wird. Auf solche Art wird die Lauge vollkommen ausgenutzt und ähnliches geschieht mit dem zur Heizung der Kessel dienenden Dampf. In ähnlicher Weise werden auch Stroh und Espartogras verarbeitet.

Die von dem Zellstoff getrennte schmutzigbraune Lauge wird in Ermangelung einer anderen Verwertung verdampft und gegläht. Die so erhaltene unreine Soda gibt dann mit Kalkmilch Natronlauge, welche in die Fabrikation zurückkehrt. Die gereinigte Cellulose wird durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Lauge befreit und dann, meist mit Papiermasse aus Lumpen gemischt, weiter verarbeitet. Indes bildet die Cellulose, welche mit Natronlauge gereinigt wurde, weiche, wenig widerstandsfähige Fasern. Ein härteres wertvolleres Material liefert

das Sulfitverfahren,

bei welchem das Holz mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk $\text{Ca}(\text{SO}_2\text{OH})_2$ oder saurer schwefligsaurer Magnesia $\text{Mg}(\text{SO}_2\text{OH})_2$ und zwar ebenfalls unter erhöhtem Druck erhitzt wird. Auch diese Reagentien lösen die inkrustierenden Substanzen, während sie die Cellulosefasern selbst nicht angreifen. Zur Darstellung des meist benutzten Calciumbisulfits beschickt man Türme, welche mit Bleiblech ausgekleidet sind, mit Kalksteinstücken und leitet in dieselben unten Schwefligsäuregas (meist Röstgase) ein, während der Kalkstein von oben mit Wasser berieselt wird. Der Betrieb wird so geregelt, daß man eine Lösung von der richtigen Konzentration (etwa 30 gr SO_2 im Liter) erhält. Das Holz wird wie beim Natronverfahren in dünne Scheiben geschnitten, welche man vielfach zunächst einige Stunden dämpft, d. h. mit Wasserdampf behandelt, wodurch das Holz porös wird. Was die darauf folgende Behandlung mit Calciumbisulfit betrifft, so ist die innere Auskleidung der Kocher mit einem säurebeständigen Mantel sehr wichtig, da das Eisen stark von der Sulfitlauge angegriffen wird; die Kocher werden daher meist mit Bleiblech und säurebeständigen Steinen ausgekleidet. Im übrigen ist die Einrichtung der Kocher und die Art des Betriebes ähnlich wie beim Natronverfahren, indes wird nur ein Druck von ca. 3 Atmosphären und eine Temperatur von 120° erreicht; je nach der Größe der Kocher, welche bis 100 cbm Holz fassen, dauert eine Charge bis zu

5 Tagen. Alsdann wird das überschüssige Schwefligsäuregas zu den Kalksteintürmen entlassen, die Lauge abfiltriert, und die Cellulose, welche in einer Ausbeute von 40% und mehr des Holzes erhalten wird, aus dem Kocher entleert. Dieselbe wird mit Wasser gründlich gewaschen und in Filterpressen gesammelt.

Einen großen Übelstand bildet auch bei diesem wichtigen Prozeß die bisher ungelöste Frage nach einer rationellen Verwertung der Abfalllauge. Man ist gezwungen, diese braune Flüssigkeit zu neutralisieren und an der Luft gewisse fäulnisfähige organische Bestandteile sich oxydieren zu lassen, bevor man sie in die Flüsse leitet. Um die Richtung anzudeuten, nach welcher hin man eine Verwertung zu finden hofft, möge der Vorschlag von Mitscherlich hier erwähnt werden, welcher das gerbstoffartige Verhalten der Sulfitlauge benutzt, um dieselbe durch Zusatz von Leim zu fällen. Der in Soda lösliche Niederschlag soll dann als Klebstoff benutzt werden. Sofern auch dieser oder andere Vorschläge praktische Bedeutung gewinnen, so ist doch noch nicht abzusehen, wie man die ungeheuern Quantitäten der inkrustierenden Substanzen verwerten will, die in diesen Laugen enthalten sind.

Im Jahre 1891 wurden in Deutschland

137500 t Sulfitcellulose,
12500 t Natroncellulose

produziert. Neben Deutschland produzieren die skandinavischen Länder, sowie England, wo namentlich auch viel Espartogras verarbeitet wird, erhebliche Mengen von Zellstoff.

Papierfabrikation.

Es sind nunmehr die üblichen Rohstoffe der Papierfabrikation besprochen worden und wird daher die Besprechung dieser Fabrikation hier zweckmäßig angeschlossen. Nur ausnahmsweise wird besseres Papier (Filtrierpapier, Dokumentenpapier) noch aus Lumpen allein hergestellt. Diese werden sortiert (weiße und bunte Lumpen) und zur Reinigung und Auflockerung mit Natronlauge gekocht. Sodann werden sie im Holländer mit Wasser einem Zerkleinerungs- und Zerkleinerungsprozeß unterworfen. Dabei werden die Zuschläge an Sulfit- oder Natroncellulose hinzugegeben.

Wie die Abbildungen erkennen lassen, beruht die Wirksamkeit des Holländers darauf, daß die Papiermasse anhaltend mit Wasser geschlämmt wird, wobei gleichzeitig eine mit Messern versehene Walze immer wieder den rotierenden Papierbrei zerquetscht. Gleichzeitig werden Sandkörner und Knoten durch den sogenannten Sandfang entfernt.

Im Holländer wird alsdann auch das Bleichen der Masse bewirkt und zwar mit verdünnter Chlorkalklösung oder neuerdings in steigendem Umfang mittels Natriumhypochloritlösung, welche die Papierfabriken auf elektrochemischem Wege (vergl. S. 47) durch Elektrolyse von Kochsalzlösung selbst herstellen. Die Bleichmittel müssen sodann mit Wasser ausgewaschen werden; um sicher zu sein, daß kein Bleichmittel mehr anhaftet, gibt man in der Regel zum Schluß noch sogenanntes Antichlor, also eine Lösung von Zinnchlorür SnCl_2 oder Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder von schwefligsaurem Natron Na_2SO_3 hinzu.

Die nunmehr nochmals im Ganzzeugholländer zerfaserte Masse wird zur Verdeckung der gelblichen Farbe meist mit Ultramarin ge-

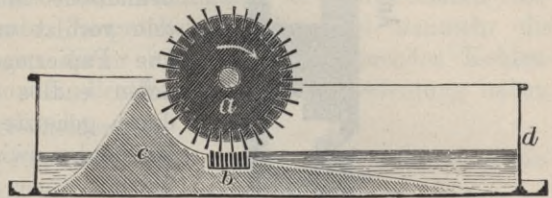


Fig. 77. Schema eines Holländers

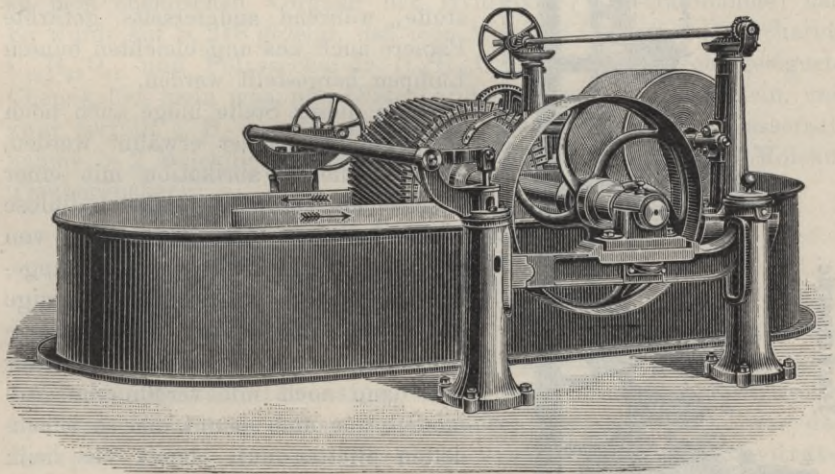


Fig. 78. Holländer.

bläut oder auch gefärbt und sodann geleimt (falls nicht ungeleimtes Filtrierpapier fabriziert wird). Zu dem Zweck setzt man eine durch Kochen von Kolophonium mit Natronlauge erzeugte Lösung von harzsaurem Natron und dann Alaunlösung zu; es scheidet sich alsdann neben basisch schwefelsaurer Tonerde freie Harzsäure auf der Papiermasse (Cellulose) aus, so daß auf einem aus „geleimter“ Masse hergestellten Papier die Tinte nicht fließt.

Die so vorbereitete Masse wurde früher auf Sieben von Hand geschöpft, ein Verfahren, das aber, von Einzelfällen abgesehen, von der Papiermaschine übernommen ist. Die auf den Sieben der Naßpartie befindliche Masse wird durch Schüttern verfilzt und teilweise entwässert. Die Papiermaschine läßt die gebildeten endlos langen Bahnen alsdann durch geheizte Walzen pressen, trocknen und aufwickeln. Fig. 79 gibt das Schema einer Papiermaschine.

Es ist noch zu bemerken, daß das Papier häufig durch Einverleibung unlöslicher Salze (Bariumsulfat usw.) in die Papiermasse beschwert wird. Auf solche Art können auch bunte Papiere hergestellt werden. Doch benutzt man auch substantive (Pflanzenfasern färbende) Teerfarbstoffe, während andererseits gefärbte Papiere auch aus ungebleichten bunten Lumpen hergestellt werden.

An dieser Stelle möge auch noch das Pergamentpapier erwähnt werden, obschon diese Fabrikation mit einer chemischen Veränderung der Cellulose verbunden ist. Zur Herstellung von Pergamentpapier taucht man ungeleimtes Papier (Filtrierpapier) einige Sekunden lang in konzentrierte Schwefelsäure, wäscht diese mit Wasser und dann noch mit verdünntem Ammoniak aus und spannt die so behandelten Blätter auf, damit sie beim Trocknen glatt bleiben. Das Pergamentpapier ist bekanntlich für Wasser undurchlässig. Der Vorgang bei seiner Bildung beruht darauf, daß die konzentrierte Schwefelsäure einen Teil der Cellulose löst; beim Eintauchen in Wasser fällt die gebildete Hydrocellulose als schleimige

Schicht auf den Cellulosefasern aus, so daß das Papier wasserundurchlässig wird.

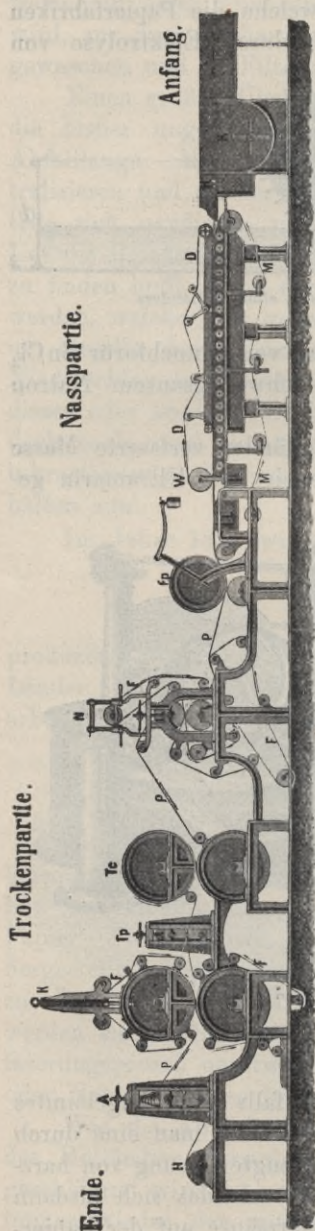


Fig. 79. Schema einer Papiermaschine.

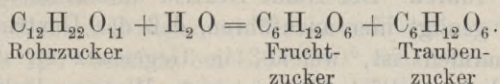
b. Industrien, welche auf chemischer Umformung von Rohrzucker, Stärke und Cellulose beruhen.

Nachdem im vorstehenden die Gewinnung von Rohrzucker, Stärke und Cellulose, also der wichtigsten in den Pflanzen vorkommenden Kohlenhydrate, besprochen wurde, sind nunmehr die chemischen Umwandlungen dieser natürlich vorkommenden Kohlenhydrate abzuhandeln, soweit dieselben industrielle Bedeutung haben.

Es sind da zu unterscheiden

1. Spaltung (Inversion) von Rohrzucker, Stärke und Cellulose in einfachere Kohlenhydrate.
2. Bildung von Salpetersäurerestern: Sprengstoffe.
3. Bildung der sog. künstlichen Seide (Glanzstoff aus Cellulose).
4. Oxydation der Cellulose zu Oxalsäure.

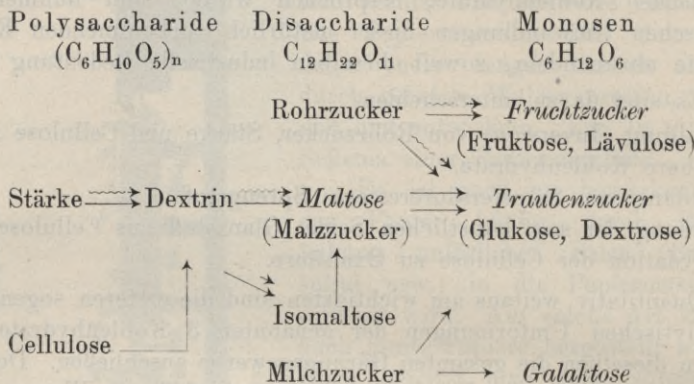
Quantitativ weitaus am wichtigsten sind die ersteren sogenannten hydrolytischen Umformungen der genannten 3 Kohlenhydrate, weil sich an dieselben die gesamten Gärungsgewerbe anschließen. Der Ausdruck hydrolytische Umformung besagt, daß das Wasser Anteil an dem chemischen Vorgang der Hydrolyse (Wasseraufnahme) hat. Es wurde auf S. 218 gezeigt, daß man Monosen $C_6H_{12}O_6$, Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ und Polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)_n$ kennt. Durch geeignete Chemikalien kann man nun Disaccharide in Monosen umwandeln, und zwar zerfällt z. B. der Rohrzucker, ein Disaccharid, unter Wasseraufnahme in 2 Moleküle Monose (1 Molekül Fruchtzucker und 1 Molekül Traubenzucker):



Einen solchen unter Wasseraufnahme verlaufenden Vorgang nennt man eine hydrolytische Spaltung und speziell die Spaltung eines Kohlenhydrats auch Inversion. Auch die Stärke ist hydrolytischer Spaltung fähig und ebenso die Cellulose. Es entstehen, wie das Beispiel zeigt, durch Hydrolyse einfachere Kohlenhydrate. Diese haben zwar auch an sich in manchen Fällen eine gewisse praktische Wichtigkeit. Aber ihre eigentliche industrielle Bedeutung besteht doch darin, daß sie zu Alkohol vergärbar sind. So kann man aus den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Stärke Alkohol herstellen, den man aus der Stärke direkt nicht gewinnen kann.

Es sind demnach zunächst die hydrolytischen Spaltungen der Kohlenhydrate zu besprechen und im Anschluß die Gärungsgewerbe abzuhandeln. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in Betracht kommenden hydrolytischen Spaltungen des Rohrzuckers, der

Stärke und der Cellulose. Die ausgezeichneten Pfeile bedeuten, daß die hydrolytische Spaltung (Inversion) durch Säuren, die gewellten Pfeile, daß dieselbe durch Diastase u. dergl. bewirkt wird. Die mit Kursivschrift gedruckten Kohlenhydrate (Maltose, Fruchtzucker, Traubenzucker und Galaktose) sind direkt zu Alkohol vergärbbar.



α. Technische Gewinnung von Kohlehydraten durch Hydrolyse von Stärke und Rohrzucker.

1. Dextrin aus Stärke.

Wie die Tabelle zeigt, kann die Spaltung der Stärke je nach den Bedingungen, unter welchen sie verläuft, zu Dextrin, Maltose und Traubenzucker führen. Der Name Dextrin umfaßt mehrere chemische Individuen; es genügt hier anzuführen, daß das Dextrin ein Gemenge von Polysacchariden ist, welche, in Gegensatz zu den in kaltem Wasser unlöslichen Stärkekörnern, im Wasser löslich sind und gummiähnliche Eigenschaften besitzen. Demnach besteht die praktische Bedeutung des Dextrins in seinem Klebevermögen, es wird als Ersatz für das in manchen Pflanzen vorkommende Gummi, ferner als Verdickungsmittel beim Zeugdruck, zum Appretieren und Steifen von Geweben und zum Glasieren des Papiers benutzt.

Zur Fabrikation des Dextrins dienen zwei Verfahren, deren Erzeugnis man als Röstgummi und als Dextringummi unterscheidet. In den Betrieben zur Herstellung von Röstgummi bewirkt lediglich erhöhte Temperatur die Umwandlung der Stärke in Dextrin. Die zuvor bei etwa 80° entwässerte Stärke wird in eisernen, mit doppelter Wand versehenen Kesseln erhitzt. Die Erhitzung erfolgt durch hochgespannten, in dem Mantel des Kessels zirkulierenden Dampf, so daß eine Temperatur von 170—210° erzielt wird. Damit die Umwandlung eine gleichmäßige ist, wird im Innern des Kessels ein Rührwerk während der Dauer der Operation betrieben. Die letztere ist beendet,

wenn das mehr oder weniger dunkel gefärbte Produkt völlig in Wasser löslich ist und die Jodreaktion der Stärke nicht mehr zeigt. 100 kg Stärke geben 80 kg Röstgummi.

Es leuchtet ein, daß ein ähnlicher Vorgang, wie in dieser Fabrikation, auch beim Backen des Brots verläuft; die im Mehl enthaltenen Stärkekörner werden dabei teils in die wasserlösliche, also leicht verdauliche Form der Stärke, teils auch (und insbesondere in der beim Backen am höchsten erhitzten Kruste) in Dextrin umgewandelt.

Die Überführung von Stärke in Dextrin erfolgt schon bei erheblich niedrigerer Temperatur, nämlich bei $110-120^{\circ}$, wenn man das Stärkemehl mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure anfeuchtet. Man verwendet diese flüchtigen Säuren, da Schwefelsäure in dem Dextrin verbleiben und dasselbe weiter zersetzen würde. Nach diesem Verfahren erhält man im Gegensatz zu dem dunkel gefärbten Röstgummi, farbloses Dextringummi, falls man nicht höher als 120° erhitzt; bei $130-140^{\circ}$ erhält man ein gelbliches Produkt. Es kommt also auf gleichmäßige Erhitzung an, welche man erzielt, indem man das Stärkemehl in flachen Messingkästen (also in niedriger Schicht) in dem hier abgebildeten Wagnerschen Ofen durch erhitzte Luft erwärmt.

Wenn die Dextrinbildung genügend weit fortgeschritten ist, wird dasselbe schnell abgekühlt, um ein Nachrösten zu vermeiden.

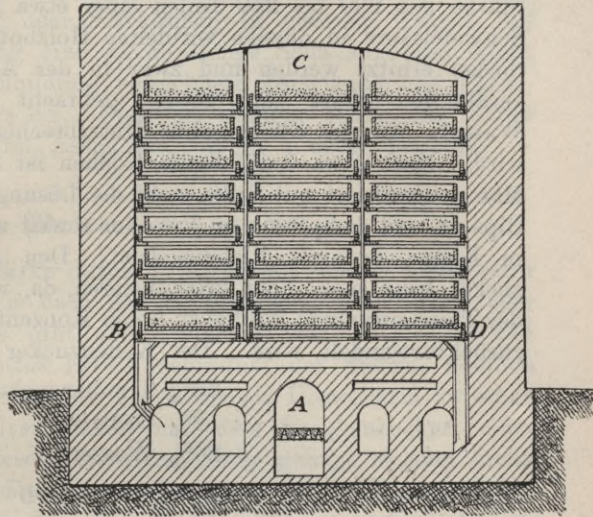


Fig. 80. Röstofen nach Wagner.

2. Traubenzucker aus Stärke.

Der Traubenzucker ist das letzte Invertierungsprodukt der Stärke; seine Herstellung erfolgt durch Erhitzen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure; dabei kann aber der Traubenzucker wieder durch die Säure in Dextrin zurückverwandelt werden, wenn die Konzentration der Säure eine zu große ist. Es sind also bestimmte Bedingungen einzuhalten, wenn man reinen kristallisierten Traubenzucker herstellen will. Indes ist dies nicht immer die Absicht der Fabrikation, welche

drei verschiedene Sorten von Traubenzucker beziehungsweise traubenzuckerhaltige Fabrikate herstellt, nämlich:

1. festen (aber dextrinhaltigen) Traubenzucker (Kistenzucker),
2. reinen kristallisierten Traubenzucker,
3. Stärkesirup.

Das erstgenannte Produkt erhält man nach dem älteren zur Herstellung festen Traubenzuckers üblichen Verfahren, wonach 100 Teile Stärke mit 200 bis 250 Teilen einer etwa $1\frac{1}{2}$ prozentigen verdünnten Schwefelsäure in offenen verbleiten Holzbottichen mittels Dampf zum Sieden erhitzt werden und zwar in der Art, daß erst ein Teil der verdünnten Säure zum Sieden gebracht und dann der Rest des Wassers mit der Stärke ohne Unterbrechen des Siedens eingetragen wird. Nach etwa 5stündigem Kochen ist die Umwandlung beendet. Man neutralisiert mit Kalk, zieht die Lösung von dem ausgeschiedenen Gips ab und dampft sie im Vakuum soweit ein, daß sie beim Eingießen in Kisten erstarrt (Kistenzucker). Den so hergestellten Traubenzucker kann man nicht kristallisieren, da, wie oben erwähnt, ein Teil des Traubenzuckers infolge zu hoher Konzentration der Säure in Dextrin zurückverwandelt wird. Der Kistenzucker enthält daher im Mittel

68% Traubenzucker,
12% Dextrin,
20% Wasser.

Man arbeitet daher neuerdings vielfach auf reinen kristallisierten Traubenzucker nach einem in seinen Grundlagen von Soxhlet angegebenen Verfahren, indem man mit sehr verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ prozentige Säure genügt schon) die Stärke im Autoklaven auf 120° erhitzt. Da kein Wasser verdampft, bleibt die Konzentration bis zum Schluß die gleiche, und man erhält, wenn man reinste Stärke als Ausgangsmaterial verwendet und die Reaktionsflüssigkeit wie oben verarbeitet, einen Sirup, welcher verkocht körnig kristallinischen Traubenzucker mit etwa 95% Reingehalt liefert. Dieses Zwischenprodukt wird ähnlich wie der rohe Rübenzucker raffiniert und liefert auf Korn verkocht ein fast chemisch reines Produkt.

Der Traubenzucker, im Handel meist als Stärkezucker bezeichnet, wird in der Konditorei usw. als Süßungsmittel benutzt. Die Unreinheit des früheren Kistenzuckers hat seine Verwendung als Zusatz zu zuckerarmem Traubenmost vor der Gärung vereitelt, da in dem Wein Dextrin leicht nachweisbar und die Verwendung von unreinem Stärkezucker auch gesetzlich verboten ist. Es wird für diesen Zweck viel Rübenzucker (namentlich in schlechten Weinjahren, wenn die Trauben nicht reif werden und daher zu wenig vergärbaren Zucker enthalten) benutzt. Der neuere reine Traubenzucker wäre wohl auch geeignet, sofern er im Preis konkurrieren könnte.

Wenn man die Inversion der Stärke zu Traubenzucker absichtlich nicht zu Ende führt, indem man z. B. kürzere Zeit mit Säure kocht, so erhält man eine stark dextrinhaltige Traubenzuckerlösung, welche beim Einkochen keinen kristallisierenden oder auch nur fest werdenden Zucker, sondern vielmehr einen Sirup gibt. Dieser sogenannte Stärkesirup dient als Honigersatz, wird aber auch beim Einmachen von Früchten benutzt.

Es ist an dieser Stelle noch die Couleurfabrikation zu erwähnen. Wenn man Stärkezucker oder Stärkesirup in eisernen Kesseln auf 220° erhitzt (wobei häufig eine kleine Menge Soda zugesetzt wird), so tritt eine als Karamelbildung bezeichnete Zersetzung und Braunfärbung des Stärkezuckers ein. Diese als Couleur bezeichnete Masse wird zum Färben von Rum, Essig, Bier, Wein u. dergl. benutzt.

3. Maltose (Malzzucker) aus Stärke.

Die Inversion der Stärke durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Säuren führt je nach den Bedingungen zum Dextrin oder zum Traubenzucker. Es gibt aber, wie aus der Tabelle S. 244 hervorgeht, noch ein drittes Inversionsprodukt der Stärke, nämlich die Maltose (oder den Malzzucker), welches als Disaccharid zwischen dem Dextrin, einem Polysaccharid, und dem Traubenzucker, einer Monose, steht. Trotz dieser Zwischenstellung gelingt es aber nicht, etwa durch kürzeres Erwärmen mit Säure, aus Stärke Malzzucker zu bereiten; man erhält dabei nur Dextrin oder Traubenzucker oder ein Gemenge von beiden. Aber man kennt ein anderes Agens, welches Stärke zu invertieren vermag: es ist dies die Diastase, und diese invertiert die Stärke zu Maltose, ist aber nicht imstande diese weiter zu Traubenzucker zu invertieren.

Die Diastase gehört zu der Klasse der sogenannten ungeformten Fermente, welche teils pflanzlichen, teils tierischen Ursprungs sind, und schon in kleinen Mengen chemische Umsetzungen von der Art der Inversion der Stärke bewirken. Zu den ungeformten Fermenten des Pflanzenreichs gehört außer der Diastase das Emulsin der bitteren Mandeln und das Myrosin der Senfsamen; als ungeformtes Ferment tierischen Ursprungs ist das Pepsin zu nennen, welches im Magensaft sich findet und bei der Verdauung im Verein mit der im Magen vorhandenen Salzsäure eine wichtige Rolle spielt.

Die Diastase bildet sich beim Keimen der Gerste; sie bewirkt wie gesagt die Inversion von Stärke zu Malzzucker; der Malzzucker ist direkt gärfähig, und so beruht auf der Diastase die wichtige Rolle, welche die Gerste in der Bierbrauerei spielt: Der Alkohol des Bieres entsteht aus den Stärkekörnern der Gerste, welche intermediär durch die Diastase in Malzzucker umgewandelt werden.

Davon ist indes zunächst noch nicht zu handeln, sondern von der industriellen Darstellung des Malzzuckers. Zu diesem Zweck bringt man Stärke und eine reichliche Menge Wasser unter Zusatz von 1—3% Grünmalz (keimende Gerste vergl. S. 251) zur Verkleisterung, wobei die Temperatur der Flüssigkeit 70° nicht überschreiten darf. Sodann läßt man auf 55° erkalten und erhält nach Zusatz weiterer 4—7% Grünmalz unter Umrühren solange auf dieser Temperatur, bis alle Stärke zersetzt ist; es wird dies an dem Ausbleiben der Jodreaktion erkannt. Man bringt alsdann durch Aufkochen der Malzzuckerlösung das gelöste Eiweiß zum Gerinnen, filtriert von den als Viehfutter zu benutzenden Trestern ab und dampft ein. Aus dem Rückstand kann leicht kristallisierte Maltose erhalten werden, doch kommt derselbe auch flüssig als Malzsirup oder Malzextrakt in den Handel.

4. Invertzucker aus Rübenzucker.

Wenn man die Stärke so weit als möglich, also bis zur Spaltung in Monose $C_6H_{12}O_6$, invertiert, so erhält man nur eine einzige Monose, nämlich den Traubenzucker. Ganz anders verhält sich der Rohrzucker, welcher in zwei verschiedene Monosen den Fruchtzucker und den Traubenzucker zerfällt. Dieses Gemenge gleicher Teile Frucht- und Traubenzucker bezeichnet man als Invertzucker. Praktisch wird diese Inversion beispielsweise nach einem Verfahren der Zuckerfabrik Maingau so ausgeführt, daß man die Rohrzuckerlösung in einem Autoklaven zum Sieden erhitzt und dann durch einen Injektor, welcher mit Kohlensäure von mindestens 4 Atmosphären Druck betrieben wird, in ein zweites geschlossenes Gefäß hineinspritzt, welches Kohlensäure von nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Druck enthält. Die als Nebel zersprühte Zuckerlösung wird dabei invertiert.

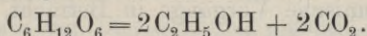
Beim Einkochen dieser Lösung wird der Invertzucker als ein nicht kristallisierender Sirup erhalten; derselbe ist süßer als Rohrzucker und direkt gärfähig. Er wird bei dem Petiotisieren des Weins (vergl. unten), sowie bei der Herstellung von Champagner, Likören, Fruchtkonserven, endlich auch als Honigersatz verwendet.

Die Cellulose kann, wie die eingangs gegebene Übersichtstabelle zeigt, ebenfalls durch hydrolytische Spaltung in einfachere Kohlenhydrate verwandelt werden. Zur industriellen Herstellung der letzteren wird aber Cellulose noch nicht benutzt, wohl aber sind nicht aussichtslose Bestrebungen im Gange, Alkohol aus Cellulose, nach vorangegangener Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, zu fabrizieren.

Die alkoholische Gärung ist aber auch für die im vorstehenden besprochenen Inversionen von Stärke und Rohrzucker von ungleich größerer industrieller Bedeutung als die Gewinnung der einfacheren Kohlenhydrate selbst, welche soeben besprochen wurde.

β. Gärungsgewerbe.

Wenn man in die wässrige Lösung eines gärfähigen Kohlenhydrats (als welche wir oben neben den Monosen Fruchtzucker, Traubenzucker und Galaktose auch noch den Malzzucker, ein Disaccharid kennen lernten) gewisse kleine, als Hefen bezeichnete Lebewesen (oder auch den durch Zerpressen von Hefezellen frisch bereiteten Zellsaft) bringt, dann beginnt bei geeigneter Temperatur der Flüssigkeit der Prozeß der Gärung, äußerlich kenntlich an der Entwicklung von Kohlensäuregas. Außer dem letzteren entsteht Alkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ im Sinne der Gleichung



Es sei daran erinnert, daß andere kleine Lebewesen eine Gärung in anderem Sinne veranlassen können, bei welcher Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure entstehen. Vorläufig beschränken wir uns auf die alkoholische Gärung, verstehen aber nach dem zuletzt Gesagten von vornherein sehr wohl, daß bei der alkoholischen Gärung Nebenprodukte auftreten können, und daß auf deren Menge und Art die Rasse der Hefe Einfluß haben kann.

Direkt gärfähige Kohlenhydrate, insbesondere Frucht- und Traubenzucker, kommen teils in der Natur, insbesondere in der Weintraube, den Äpfeln, Birnen, Johannis- und Stachelbeeren etc. vor, teils werden sie bei der Hydrolyse von Stärke erhalten. Die folgende Tabelle gibt eine systematische Einteilung der Gärungsgewerbe. Es werden alkoholische Flüssigkeiten durch Gärung erhalten

1. aus zuckerhaltigen Pflanzensäften

a) <i>ohne nachfolgende Destillation</i>	b) <i>mit nachfolgender Destillation</i>
Wein aus Trauben,	Kognak aus Wein,
Apfelwein aus Äpfeln,	Kirschwasser aus Kirschen,

2. aus stärkehaltigen Rohstoffen nach Verzuckerung (Inversion) der Stärke mit Malz

a) <i>ohne nachfolgende Destillation</i>	b) <i>mit nachfolgender Destillation</i>
Bier aus Gerste,	Kornbranntwein aus Gerste, Roggen,
	Weizen, Hafer, Mais,
Weißbier aus Weizen,	Arrak aus Reis,
	Kartoffelspiritus aus Kartoffeln.

In Zukunft dürfte hier noch die Alkoholgewinnung aus mit Schwefelsäure verzuckerter Cellulose anzufügen sein.

Die folgende Schilderung der Gärungsgewerbe kann naturgemäß in die Einzelheiten der Fabrikationsprozesse nicht allzutief eindringen; der Haupt Gesichtspunkt bei der Abfassung dieses Kapitels war vielmehr der, dem Leser das Verständnis für die vielseitigen, keineswegs auf das Gebiet der Chemie beschränkten wissenschaftlichen Fortschritte

dieser uralten Industrien zu ermöglichen. Um indes nicht mit diesen zum Teil theoretischen Betrachtungen zu beginnen, ist es zweckmäßig zunächst ein praktisches Beispiel, nämlich die Technik der Bierbrauerei, danach die Theorie der Gärung und die Verbesserung des in der Bierbrauerei stattfindenden Gärprozesses durch die moderne Hefezucht zu besprechen.

1. Bierbrauerei.

Bier ist ein in Nachgärung befindliches, kohlen säurehaltiges, alkoholisches Getränk, welches aus Malz (Gerste) und Wasser unter Zusatz von Hopfen und Hefe bereitet wird. Es kommen dabei wesentlich zwei chemische Vorgänge in Betracht, indem

1. die Stärkekörner der Gerste invertiert d. h. in direkt vergärbare Kohlenhydrate, insbesondere Malzzucker (Maltose) umgewandelt und alsdann

2. durch alkoholische Gärung diese Kohlenhydrate in Alkohol und Kohlensäure übergeführt werden.

Die wichtigsten Rohstoffe der Bierbrauerei sind also Gerste, Hopfen, Wasser und Hefe.

Für die Zwecke der Bierbrauerei wird eine besonders edle Sorte, die sogenannte Braugerste gebaut. Dieselbe enthält ungefähr folgende Bestandteile:

Stärke	62 %
Eiweißstoffe	9 „
Rohfaser (Cellulose)	6,5 „
Fett	2,5 „
Stickstofffreie Extraktstoffe	3,5 „
Asche	2,5 „
Wasser	14 „

Neben der Gerste wird als stärkehaltiger Rohstoff zuweilen auch Mais und Reis, sowie in der Weißbierbrauerei Weizen benutzt.

Hopfen sind die reifen Fruchtstände der weiblichen Blüten von *Humulus lupulus*. Die wirksamen Bestandteile des Hopfens sind das Hopfenmehl und die Lupulinkörner; beide enthalten Hopfenharz, Hopfenbitterstoff und Hopfengerbstoff; das Hopfenmehl enthält außerdem das ätherische Hopfenöl. Die Hopfen werden in der Regel nur bei mäßiger Wärme (etwa 30°) getrocknet; wenn sie indes längere Zeit aufgehoben oder auf weite Entfernungen transportiert werden sollen, so pflegt man sie durch Schwefeldioxydgas zu desinfizieren, zu Ballen zusammen zu pressen und diese in luftleer gepumpten Blechbüchsen aufzuheben. Andererseits aber kommt für solche Fälle auch die Herstellung von Hopfenextrakt in Betracht. Man kocht nämlich neuerdings vielfach die Hopfen in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen, liegenden eisernen Kesseln mit Wasser aus. Der erhaltene,

von den Trestern abfiltrierte Extrakt enthält die wirksamen Bestandteile des Hopfens, welcher auf diese Weise sehr vollkommen ausgenutzt wird. Dieser Extrakt läßt sich natürlich auch bequem transportieren und aufbewahren.

Ein für den Erfolg der Bierbrauerei ausschlaggebendes Rohmaterial ist ferner das Wasser. Dasselbe muß in bakteriologischer Hinsicht einwandfrei d. h. keimfrei, es muß ferner eisenfrei sein und auch in jeder sonstigen Hinsicht den Charakter eines guten Trinkwassers besitzen.

Auf die Bedeutung der Hefe als Rohmaterial der Bierbrauerei wird weiter unten zurückzukommen sein.

Was die Technik der Bierbereitung anlangt, so zerfällt dieselbe in 3 Hauptoperationen

1. die Malzbereitung
2. den Brauprozeß
3. die Gärung.

Malz ist gekeimte und gedarrte Gerste. Wie bereits oben bemerkt wurde, entsteht beim Keimen der Gerste Diastase, ein ungeformtes Ferment, welches bei dem nachfolgenden Brauprozeß die Umwandlung der Stärkekörner der Gerste in gärfähige Maltose bewirkt. Die Diastase ist indes eine empfindliche, insbesondere in erhöhter Temperatur leicht zersetzliche Substanz, es muß daher auf diesen Umstand, wie im einzelnen zu zeigen ist, Rücksicht genommen werden.

Die Gerste wird zunächst in Putzmaschinen gereinigt, wobei Staub, Unkrautsamen und kleinere im Wachstum zurückgebliebene Gerstenkörner entfernt werden. Man läßt nunmehr die Gerste etwa 3 Tage lang mit Wasser quellen, wozu man sich des Quellstocks bedient, der in leicht ersichtlicher

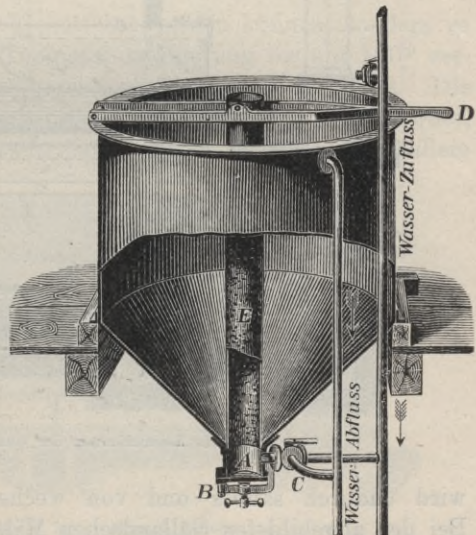


Fig. 81. Quellstock nach Neubecker.

Weise nach Beendigung der Operation die Trennung von Wasser und Gerste ermöglicht. Die gequellte Gerste läßt man nunmehr auf der Malztenne keimen, wobei innerhalb 7—10 Tagen das sogenannte Grünmalz entsteht und durch Zerfall von Eiweißstoffen die Diastase sich bildet. Bei dem Keimungsvorgang wird Wärme frei.

Da aber die Temperatur beim Keimen nicht über 19° steigen soll, so wird die keimende Gerste zunächst in flache Haufen geschichtet und diese werden außerdem noch von Zeit zu Zeit gewendet, damit nicht unten im Haufen die Temperatur zu hoch steigt. In größeren Betrieben erfolgt diese Operation durch maschinelle Vorrichtungen; auch leitet man durch den betreffenden Raum Luft von bestimmter Temperatur und bestimmten Feuchtigkeitsgehalt. Der Keimprozeß

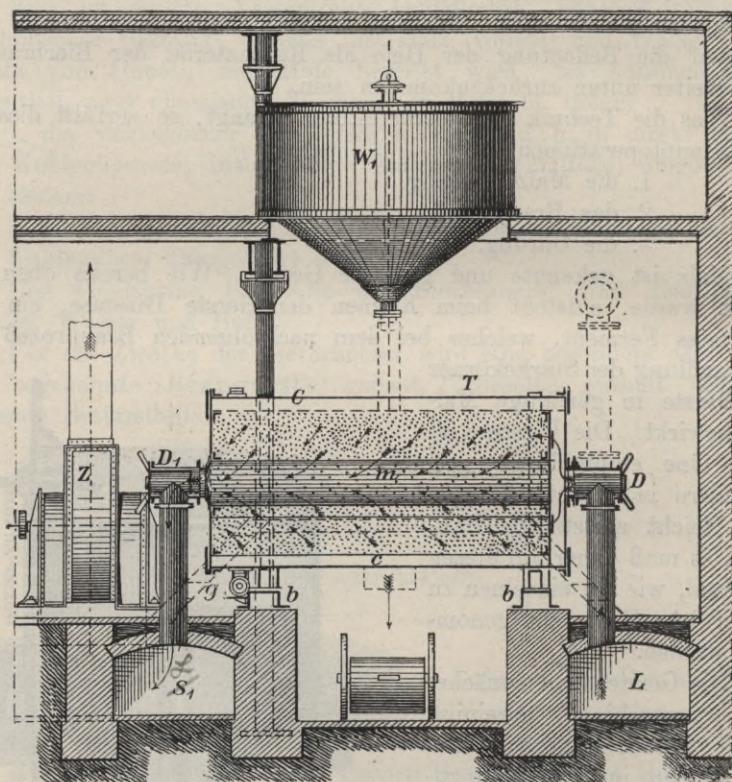


Fig. 82. Keimtrommel der Gallandschen Mälzerei.

wird dadurch sauber und von wechselnder Witterung unabhängig. Bei der abgebildeten Gallandschen Mälzerei befindet sich die keimende Gerste in einer rotierenden Siebtrommel, die feuchte kalte Luft strömt aus dem Kanal L durch Rohr D zu und durch Rohr D_1 und Kanal L_1 ab.

Bei der pneumatischen Mälzerei nach Saladin befindet sich die keimende Gerste in Eisenkästen $a b c d$ und wird durch die hin- und herlaufende Laufkatze l , welche drei rotierende schraubenzieherförmige Schaufeln trägt, gewendet. Die feuchte Luft wird in dem mit nassem

Koks ausgesetzten Turm *k* erzeugt und über die Gerste geleitet. Dank derartigen mechanischen Vorrichtungen erhält man jetzt ein völlig schimmelfreies Grünmalz.

Das Darren des Grünmalzes setzt nicht nur den Wassergehalt des Malzes von 40 auf 2 % herab, es macht auch nicht nur die Wurzel-

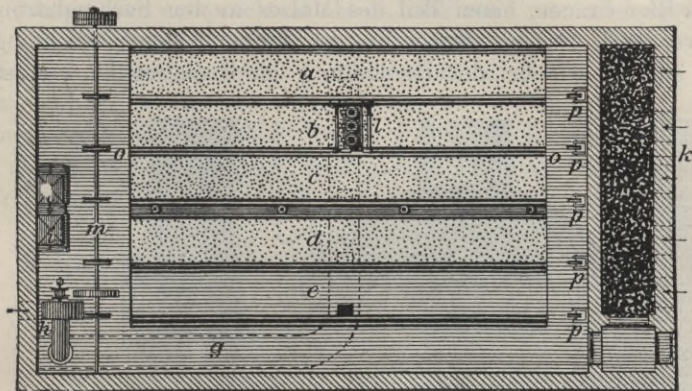


Fig. 83. Pnueumatische Mälzerei nach Saladin.

keime spröde, so daß diese leicht entfernt werden können, sondern es verlaufen bei dieser mit einer Temperatursteigerung bis auf 100° verbundenen Operation auch schon wichtige chemische Vorgänge. Die Diastase beginnt schon ihre spaltende Wirkung auf die Stärkekörner, so daß das trockene Malz bereits Invertzucker enthält. Vor allem

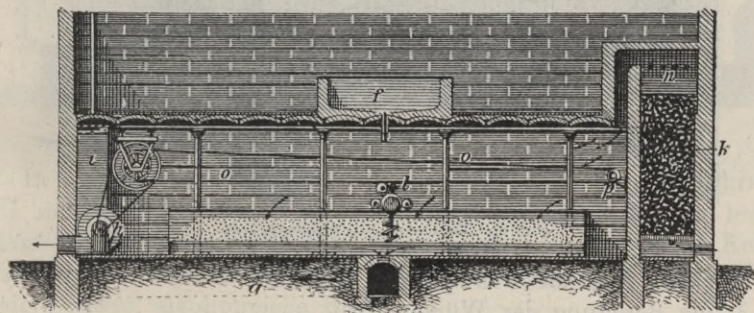


Fig. 84. Pnueumatische Mälzerei nach Saladin.

aber entsteht bei dem Darren das Aroma, welches das fertige Bier auszeichnet. Auch bei dem Darren wird die Gerste zweckmäßig gewendet wie Fig. 85 zeigt; die Heizung der Darren erfolgt durch vorgewärmte Luft.

Das trockene Malz wird noch in der Malzputzmaschine von den, einen Bitterstoff enthaltenden Keimlingen — diese bilden ein wert-

volles Futtermittel — befreit und in der Schrotmühle zerkleinert. Neben den oben genannten Spaltungs- und Röstprodukten enthält das trockene Malz noch die Hauptmasse der Stärke und Diastase, welche im Grünmalz enthalten war.

Es ist noch zu bemerken, daß diejenigen Brauereien, welche dunkles Bier brauen, einen Teil des Malzes in den Farbmalztrommeln auf etwa 200° erhitzen, wobei braune, karamelartige Zersetzungsprodukte, ähnlich wie bei der Herstellung der Zuckercouleur, entstehen.

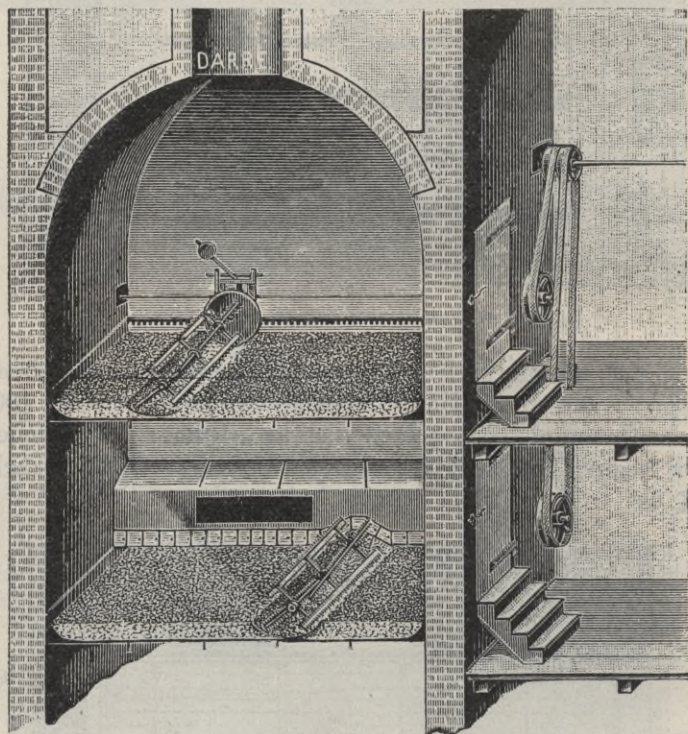


Fig. 85. Malzdarre mit Wendeapparat.

Der nun folgende Brauprozess umfaßt

1. die Bereitung der Würze
2. das Kochen der Würze mit Hopfen und
3. das Abkühlen auf die für die nachfolgende Gärung erforderliche niedere Temperatur.

Der chemische Prozeß bei der ersten Operation besteht, wie mehrfach bemerkt wurde, in der Überführung der Stärke in Maltose (Malzzucker) durch die Diastase. Dieselbe erfolgt bei dem sogenannten Maischen des geschroteten Malzes mit Wasser bei einer Temperatur von 75° im Sudhaus.

In Deutschland arbeitet man hierbei nach dem sogenannten Dekoktionsverfahren. Das mit kaltem Wasser (2 Teile) angefeuchtete Malz (1 Teil) wird allmählich mit 1 Teil siedenden Wassers versetzt. Sodann wird $\frac{1}{3}$ dieser Masse in den Maischkessel gebracht (Dickmaische Nr. I), aufgeköcht und zu der ursprünglichen Mischung zurückgebracht, deren Temperatur entsprechend steigt. Es wird nun abermals $\frac{1}{3}$ der Masse im Maischkessel aufgeköcht (Dickmaische Nr. II) und zu der Hauptmasse zurückgebracht. Diese Operation wird noch ein drittes Mal wiederholt, wodurch die Temperatur von 75° erreicht wird. Bei diesem Kochen wird stets ein Teil der Diastase zerstört. Daher wird nicht alle Stärke in Maltose, vielmehr ein Teil nur in Dextrin übergeführt, man erhält also relativ alkoholarmses dextrinreiches Bier.

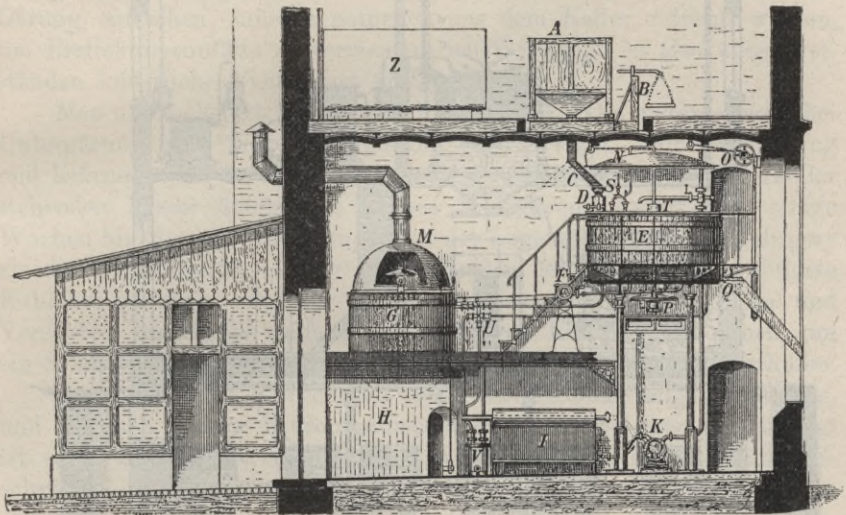


Fig. 86. Sudhaus

In England arbeitet man nach dem Infusionsverfahren, rührt das Malz mit warmem Wasser an und bringt durch Zusatz von heißem Wasser die Temperatur auf 75° . Da man keine Diastase durch Kochen zersetzt, wird die Diastase besser ausgenutzt, man erhält viel Maltose wenig Dextrin, alkoholreiche Biere.

Es ist noch zu bemerken, daß in Brauereien, welche unter chemischer Kontrolle stehen, so lange gemischt wird, bis die Jodreaktion die Zersetzung der letzten Reste von Stärke anzeigt.

Die Maische muß nun eine Stunde lang absetzen (abläutern), damit die Hülsen, sowie koaguliertes Eiweiß sich zu Boden setzen. Dieselben sammeln sich auf einem Siebboden und dienen bei dem nachfolgenden Abziehen der klaren „Würze“ als filtrierende Schicht. Diese wird mit Wasser ausgewaschen und dient unter dem Namen Treber

als vortreffliches Futtermittel. Soweit dasselbe nicht sofort verfüttert werden kann, wird es in Gruben eingestampft oder noch besser durch Trocknen haltbar gemacht, da die nassen Biertreber sehr bald in Gärung übergehen und auch bei dem Einsäuern in Gruben wertvolle Nährstoffe verloren gehen.

Die Würze wird nunmehr „gesiedet“, d. h. 2 Stunden mit Hopfen (etwa 1 kg auf 100 kg Malz) gekocht. Dabei wird Hopfenöl und

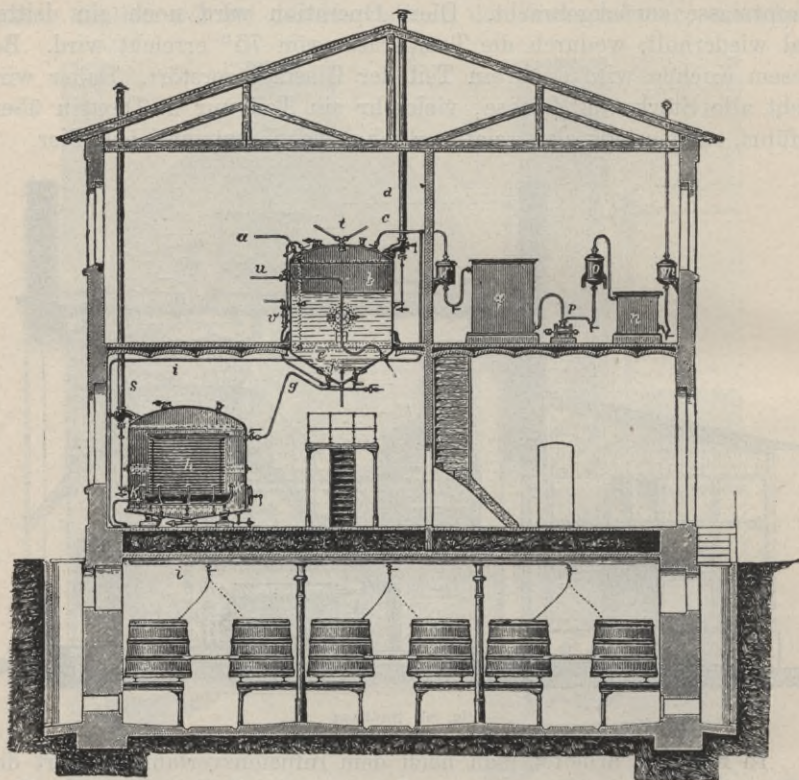


Fig. 87. Anlage zum Kochen, Sterilisieren und Kühlen der Bierwürze.

Hopfenharz extrahiert. Beide tragen wesentlich zum Aroma des Bieres bei, das Hopfenharz verhütet aber auch die Entwicklung vieler Mikroorganismen; bei dem Kochen werden außerdem die in der Würze noch gelösten Eiweißstoffe koaguliert. Nach dem Sieden läßt man absetzen, filtriert durch den Hopfenseiher und kühlt in Kühlschiffen oder besser in Berieselungskühlern auf ca. 6°; diese Kühler bestehen aus von Kühlwasser durchflossenen Rohrschlangen, über welche die Würze rieselt. Damit hierbei nicht Bakterien aus der Luft aufgenommen werden, umgibt man, wie die Abbildung zeigt, in modernen Anlagen die Berieselungskühler (*h*) mit einem Blechmantel.

Bei der Gärung, welche in den gut ventilierten Kellern der Brauereien vorgenommen zu werden pflegt, ist einerseits die Einhaltung einer gleichmäßig niedrigen Temperatur, wie sie durch Kühlen mittels Eis oder Eiswasser oder Kältemaschinen bewirkt wird, andererseits die Verwendung guter Hefe von Wichtigkeit. Auf die Reinzucht der Hefe wird unten näher eingegangen werden. Hier ist zunächst nur zu bemerken, daß man in der Bierbrauerei 2 Klassen von Hefe unterscheidet. Bei der Untergärung setzt sich die Hefe am Boden des Bottichs ab; die geeignete Temperatur ist 5—10°, die Gärung verläuft sehr langsam. Bei der Obergärung (Weißbier) schwimmt die Hefe oben auf, einen Schaum bildend; die Dauer des Gärprozesses ist bei höherer Temperatur (12—19°) eine kurze und das erzeugte Bier ist weniger haltbar. Die großen Mengen Kohlensäuregas, welche bei der Gärung entstehen, müssen natürlich aus dem Keller entfernt werden, um Erstickungsunfälle zu vermeiden; bei Windstille ist also unter Umständen künstliche Ventilation nötig.

Man unterscheidet Haupt- und Nachgärung. Die erstere dauert bei Untergärung etwa 9, bei Obergärung etwa 2 Tage. Zur Nachgärung und Klärung wird das Bier aus den Gärbottichen in die im Lagerkeller stehenden Fässer übergefüllt. Diese Nachgärung dauert noch einige Wochen bis Monate. Die Temperatur der Lagerkeller ist eine niedrigere als die der Gärkeller. Daher bleibt die bei der Nachgärung gebildete Kohlensäure meist im Bier gelöst und man bewirkt Umfüllen und Verzapfen des Bieres vielfach mit Hilfe von Kohlensäurebomben, um ein Schalwerden des Bieres bei Berührung mit der Luft zu verhüten.

Versandfertiges Bier enthält noch entwicklungsfähige Hefezellen, und da auch andere Mikroorganismen das Bier zersetzen können, so ist seine Haltbarkeit, namentlich bei erhöhter Temperatur, eine beschränkte. Zum Versand in die Tropen wird deshalb das Bier in verschlossenen Flaschen durch Erhitzen auf 50—60° pasteurisiert. Die Verwendung von Konservierungsmitteln (Salicylsäure, Borsäure, Calciumbisulfit) ist dagegen in Deutschland verboten.

Die chemische Zusammensetzung des Bieres ist eine sehr wechselnde, sowohl was den Alkoholgehalt (2,5—8,2 %) als die nicht flüchtigen Bestandteile, den sogenannten Extrakt (Dextrin, Isomaltose, Gummi, Eiweißstoffe, Glycerin und Hopfenbestandteile) anlangt. Als typisch können folgende Analysen gelten:

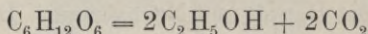
Bestandteile	Weißbier	Lagerbier	Münchener Exportbier
Alkohol . . .	3,5	3,8	4,8
Extraktstoffe	5,6	6,1	10,6
Mineralstoffe	0,1	0,2	0,3
Kohlensäure	bis 0,6	0,3	0,3

Es betrug im Jahre 1890

	die Produktion an Bier in Hektolitern	der Konsum pro Kopf der Bevölkerung in Litern
in Deutschland.	52 400 000	105,8
England	51 040 961	136,2
Österreich-Ungarn . . .	13 710 096	32,0
Belgien	10 819 732	177,5
Frankreich	8 629 067	22,5
Rußland	4 461 500	4,6
Dänemark	2 236 714	102,9
den Vereinigten Staaten	36 998 000	58,0

2. Die Hefe und ihre Reinzucht.

Es wurde schon oben hervorgehoben, daß die alkoholische Gärung durch die Hefezellen hervorgerufen wird. Dieser Vorgang



ist in chemischer Hinsicht ein sehr komplizierter und steht ohne Analogie da. Um so wichtiger ist die von Buchner festgestellte Tatsache, daß der Gärungsprozeß nicht an die lebende Hefezelle gebunden ist. Wenn man nämlich Hefezellen mit Kieselgur zerreibt, so daß die Zellwände zertrümmert werden, und nun den ausgetretenen Zellsaft durch ein Filter abfiltriert, so ist dieser Zellsaft der Hefezellen imstande, Zucker zu vergären. Es ist also der Zellsaft der Hefezellen bzw. ein Bestandteil dieses Zellsaftes, welcher diesen eigenartigen, als Gärung bezeichneten Zerfall des Zuckers bewirkt. Man hat anzunehmen, daß dieser Bestandteil durch die Zellwand der Hefezellen hindurch in die Zuckerlösung zu diffundieren vermag und so die Gärung derselben veranlaßt.

Nachdem man früher angenommen hatte, daß es nur zwei Arten von Hefe gebe, die obergärige und die untergärige Hefe, führte im Jahre 1883 der dänische Forscher Hansen den Nachweis, daß eine Vielheit von Heferassen existiert. Die Hefepilze sind äußerst kleine ($\frac{8}{1000}$ — $\frac{1}{100}$ mm lange), aus nur einer Zelle bestehende Lebewesen. Unter geeigneten Ernährungsbedingungen, z. B. in einer mit Nährsalzen versetzten Zuckerlösung, vermehren sich dieselben sehr rasch und zwar entweder

1. durch Sprossung, wobei die sich neu bildenden Zellen vorübergehend an der Mutterzelle haften können, sogenannte Sproßmycelien bildend,
2. durch Bildung endogener Sporen (vergl. Abbildung), wobei sich in der Mutterzelle runde Körperchen, sogenannte Ascosporen, bilden und zu selbständigen Zellen auswachsen.

Die verschiedenen Heferasen unterscheiden sich durch Bau und Größe der Hefezellen und der Sporen, durch die Art und Schnelligkeit der Fortpflanzung, durch die Höhe der zur Fortpflanzung bestgeeigneten Temperatur, durch ihr Verhalten gegen die verschiedenen vergärbaren Kohlenhydrate.

Sie haben also ein abweichendes physiologisches Verhalten. Dieses verschiedene physiologische Verhalten bedingt auch, daß die eine Heferasse neben Alkohol andere Nebenprodukte der Gärung liefert als die andere; (und diese sind z. B. bei der Weingewinnung aus Traubensaft von großer Bedeutung). So kennt man eine Heferasse, welche dem Bier einen bitteren Geschmack verleiht, eine andere, welche die Trübe des Bieres veranlaßt. Auch ist zu beachten, daß Spaltpilze, Bakterien usw., welche während der Gärung in das Bier bezw. den Wein geraten können, die Bildung von Milchsäure, Buttersäure u. dergl. bewirken können. Es ist also klar,



Fig. 88. *Saccharomyces cerevisiae* I Zellenformen der jungen Bodensatzhefe nach Hansen.

daß man einen günstigen und sicheren Verlauf der Gärung nur erzielen kann, wenn man mit einer reinen guten Heferasse arbeitet und fremde Nebenprodukte bildende Hefen, sowie Spaltpilze und Bakterien nach Möglichkeit fernhält.

Beim Bier ist diese Möglichkeit gegeben, wenn man in der weiter unten zu beschreibenden Art und

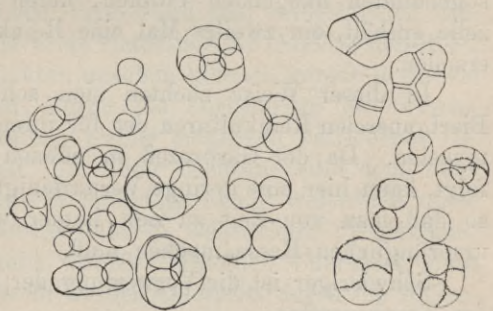


Fig. 89. *Saccharomyces cerevisiae* I mit Ascosporen nach Hansen.

Weise die Hefereinzucht betreibt; denn die Bierwürze wird ja gekocht, ist also von Spaltpilzen und Bakterien frei (sie ist „steril“), und sie bleibt auch davon frei, wenn man, wie oben erwähnt wurde, das Abkühlen der Würze bei Luftabschluß vor sich gehen läßt.

Beim Wein hingegen kann der zu vergärende Traubensaft nicht gekocht, also nicht sterilisiert werden. Aber wenn man eine im üppigsten Wachstum befindliche Reinkultur von Hefe in den Spaltpilze, Bakterien und auch fremde Heferasen enthaltenden Traubensaft bringt, so wächst die Reinkultur so viel schneller als die wilden

Hefen, daß deren Einfluß auf den Charakter des Weines zugunsten der Reinkultur doch stark zurückgedrängt wird.

Auf andere Art und Weise kann man sich in der Spiritusindustrie, wo also die vergorene Flüssigkeit destilliert wird, helfen. Es gibt gewisse Salze, welche für die eine Heferasse als Gift wirken, während sie das Wachstum einer anderen nicht beeinflussen. In dieser Weise wird das Fluorammonium in der Spiritusindustrie benutzt, um den Einfluß von Spaltpilzen und wilden Hefen zu beseitigen.

Das Verfahren der Hefereinzucht beruht auf folgenden Grundsätzen. Man verdünnt eine üppig wachsende Hefe (welche also noch aus mehreren Rassen besteht) stark mit Wasser. Nunmehr impft man von dieser Flüssigkeit, in der also die einzelnen Hefezellen relativ weit voneinander entfernt sind, einen kleinen Teil auf Gelatine, welcher man Bierwürze oder eine ähnliche zur Ernährung der Hefezellen geeignete Nährlösung zugesetzt hatte. Jede einzelne Zelle ist also von der Nachbarzelle weit entfernt, pflanzt sich fort und bildet mit ihren Tochterzellen je eine Kolonie. Diese Kolonien haben ein verschiedenes Aussehen, an dem der Fachmann erkennt, welcher Heferasse die Kolonie angehört. Eine solche Kolonie von der gewünschten Rasse wird aus der Gelatine herausgenommen und in steriler Würze weiter gezüchtet. Sofern dieses Verfahren noch nicht befriedigende Reinkulturen ergibt, kann man diese Kulturen abermals verteilen und in sogenannten hängenden Tropfen, deren jeder wieder nur eine Hefezelle enthält, ein zweites Mal eine Reinkultur einer bestimmten Rasse erzielen.

In dieser Weise züchten sich schon seit Jahren die größeren Bierbrauereien Reinkulturen der für ihren Betrieb geeigneten Saccharomyceten. Da der Gärprozeß in offenen, nicht sterilen Bottichen erfolgt, kann hier eine geringe Verunreinigung der Reinkulturen erfolgen, so daß man von Zeit zu Zeit immer wieder neue Reinkulturen der ursprünglichen Rasse machen muß.

Schwieriger ist die Verwertung der Hefereinzucht bei der Gärung des Traubensaftes.

3. Die Weinbereitung.

Die Qualität der Weintrauben wechselt bekanntlich auch am gleichen Standort und für die gleiche Rebe von Jahr zu Jahr außerordentlich. Bei günstiger Witterung* und in Jahren, welche die Entwicklung der Rebenschädlinge (Sauerwurm, Traubenpilz oder Oidium, letzteres bekämpft durch Bespritzen mit einer aus Kalkmilch und Kupfervitriol hergestellten, Kupferoxydhydrat enthaltenden Brühe) nicht begünstigen, haben die völlig ausgereiften Trauben einen hohen Gehalt an gärfähigem Zucker (Fruchtzucker). Auch entwickeln sich bei günstiger Witterung im Spätherbst in günstigen Lagen besonders

reichlich die Bouquetstoffe (Edelfäule der Trauben im Rheingau). Bei ungünstiger Witterung dagegen sinkt der Zuckergehalt, die Trauben enthalten reichliche Mengen Säure und beginnen am Stock zu faulen. Die „Auslese“ der gesunden, von Fäulnis und Sauerwurm verschonten Beeren lohnt sich nur in besseren Lagen, wird aber auch in diesen niemals verhindern können, daß Schimmelpilze in den Traubensaft geraten.

Die Trauben werden ausgepreßt („gekeltert“) und der enthaltene Saft („süßer Most“) der Gärung überlassen, welche ohne weiteren Zusatz von Hefe von selbst eine gewisse Zeit nach der Weinlese beginnt, nachdem Hefekeime aus der Luft und aus den Beeren zur Entwicklung gelangt sind. Ist der Most sehr zuckerarm, was man an seinem spezifischen Gewicht erkennt, so wird in vielen Gegenden Rübenzucker zugesetzt, damit der Wein nicht zu alkoholarm und zu sauer wird. Diese Maßnahme ist nicht zu umgehen, wenn man berücksichtigt, daß der Zuckergehalt des Mostes zwischen 10 und 30 % schwankt.

Was nun die Gärung anlangt, so besteht der große Unterschied gegenüber der Bierbrauerei darin, daß die Bierwürze gekocht wird, also steril zur Vergärung gelangen kann. Den Traubenmost zu kochen, ist nicht angängig. Man hat deshalb anfangs der Hefereinzucht keine Bedeutung für die Vergärung des Traubenmostes beigemessen. Und doch ist bei dem hohen Wert des Weines und dem verderblichen Einfluß, welchen Schimmelpilze und wilde Hefen auf die Qualität desselben, infolge Bildung von Nebenprodukten ausüben können, gerade in diesem Falle die Möglichkeit gegeben, durch die Fortschritte der wissenschaftlichen Forschung ein uraltes, bisher empirisch betriebenes Gewerbe außerordentlich zu heben. In dieser Richtung sind denn auch in Frankreich und Deutschland, in letzterem Lande wesentlich unter Führung der Obst- und Weinbauschule in Geisenheim (Wortmann) umfangreiche Versuche angestellt worden. Die den Charakter eines Weines bedingenden Bouquetstoffe werden einerseits durch die Rebensorte und ihren Standort beeinflusst (primäre Bouquetstoffe), andererseits durch die die Gärung bewirkende Hefe (sekundäre Bouquetstoffe). Man stellt nun in einer Reihe von Laboratorien (in Trier, Frankfurt a. M. usw.) aus Weinsorten, die als besonders edel und bouquetreich bekannt sind, in der oben angegebenen Art und Weise Reinkulturen her, welche den Weinproduzenten im Stadium des üppigsten Wachstums übergeben werden. Setzt man diese dem Weinmost zu, so wuchern sie darin üppig weiter und verhindern ein ähnlich schnelles Wachstum der in dem Most enthaltenen wilden Hefen und sonstigen Mikroorganismen. Es wird also deren schädlicher Einfluß nicht ganz beseitigt, aber doch stark zurückgedrängt. Die Praxis hat bereits gezeigt, daß ein besserer Geschmack und Geruch des Weines auf diese

Art und Weise erzielt werden kann. Die primären Bouquetstoffe werden natürlich nicht beeinflusst, und so kann man nicht aus jedem kleinen Landwein einen edlen Wein erzielen. Aber man kann aus jedem Most das Beste an Wein erzielen, was möglich ist. Das gelang früher nur durch Zufall, bei günstigen Erntebedingungen und günstigem Verlauf der Gärung. Es ist zu erwarten, daß in dieser Richtung in Zukunft noch erhebliche Fortschritte gemacht werden.

Es ist hier einzuschließen, daß Weinfälschungen, beispielsweise durch Alkoholzusatz oder Glycerinzusatz („Scheelisieren“ genannt nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins) gesetzlich verboten sind. Erlaubt ist dagegen der oben schon genannte Zusatz von Zucker und Wasser zum Most (das „Gallisieren“), wodurch man in schlechten Jahren den Zuckergehalt auf 24 % herauf- und den Säuregehalt auf 0,65 % herabzusetzen und dadurch einen trinkbaren Wein zu gewinnen imstande ist. Erlaubt ist ferner das Chaptalisieren, wobei man den 0,65 % übersteigenden Gehalt an freier Säure durch Zusatz von kohlen-saurem Kalk oder weinsaurem Kali abstumpft und sodann Rohrzucker bis zur Erreichung des normalen Zuckergehaltes zusetzt. In diesem Zusammenhang sind ferner die sogenannten Halbweine zu erwähnen, welche durch Vergären der beim Keltern zurückbleibenden Treber mit Zuckerwasser erhalten werden. Nach dem Franzosen Petiot, welcher 1850 diese Operation zuerst ausführte, bezeichnet man dieselbe als „Petiotisieren“. Diese Produkte werden dadurch nicht edler, daß mit den gleichen Trebern dasselbe Verfahren in einzelnen Fällen bis zu 5 mal angestellt werden soll.

4. Spiritusfabrikation.

Während die bisher besprochenen Gärungsgewerbe als Endprodukt ein alkoholhaltiges, für Trinkzwecke bestimmtes Getränk erzeugen, wird in einer anderen Gruppe dieser Gewerbe die durch Gärung erhaltene Flüssigkeit destilliert („gebrannt“), um reinen Alkohol (Sprit, Spiritus) oder ein hoch alkoholhaltiges Getränk zu erhalten. Als Ausgangsmaterial können die verschiedenen süßen Pflanzensäfte (z. B. Kirschen, Heidelbeeren u. dergl. zur Herstellung von Kirschwasser, Heidelbergeist usw.) oder Rohrzucker oder Stärke benutzt werden. Die Verwendung von rohrzuckerhaltigen Flüssigkeiten und zwar von Melasse zur Spiritusfabrikation ist vielfach, z. B. in Frankreich, üblich und eine nicht unzweckmäßige Verwertungsweise dieses Abfallprodukts. In Deutschland indes verbietet sich diese Fabrikation infolge der Steuergesetzgebung. Es genügt daher, an dieser Stelle die in Deutschland blühende Spiritusfabrikation aus stärkehaltigen Rohstoffen zu besprechen. Als Rohstoffe werden in diesem Falle besonders benutzt die Kartoffel, der Reis, die Gerste und ähnliche. In Zukunft dürfte

die Roßkastanie als Rohstoff noch in Betracht kommen. Am wichtigsten ist natürlich die Kartoffel, zumal ihr Anbau für die landwirtschaftlichen Großbetriebe des östlichen Deutschlands wegen des erforderlichen Fruchtwechsels günstig und notwendig ist.

Die in den Kartoffeln vorhandene Stärke muß, nach vorangegangem Waschen der Kartoffeln in Waschmaschinen, in eine zur Inversion mittels Diastase geeignete Form gebracht werden. Zu dem Zwecke werden die Kartoffeln

gar gekocht; jedoch nicht mehr wie früher in offenen Gefäßen, sondern in geschlossenen, aus starkem Kesselblech hergestellten Apparaten, deren üblichste Konstruktion der hier abgebildete Henzesche Dämpfer ist. Diese bis 5000 l fassenden Apparate werden nach dem Einfüllen der Kartoffeln durch eingeleiteten Dampf erhitzt und arbeiten unter einem Druck von 2—3 Atmosphären. Man pflegt mehrere Dämpfer zu einer Batterie zu vereinigen, so daß der aus dem ersten austretende Dampf zur Vorwärmung des zweiten und dritten Dämpfers benützt wird. Die Kartoffeln ruhen auf einem scharfkantigen, bei *ii*

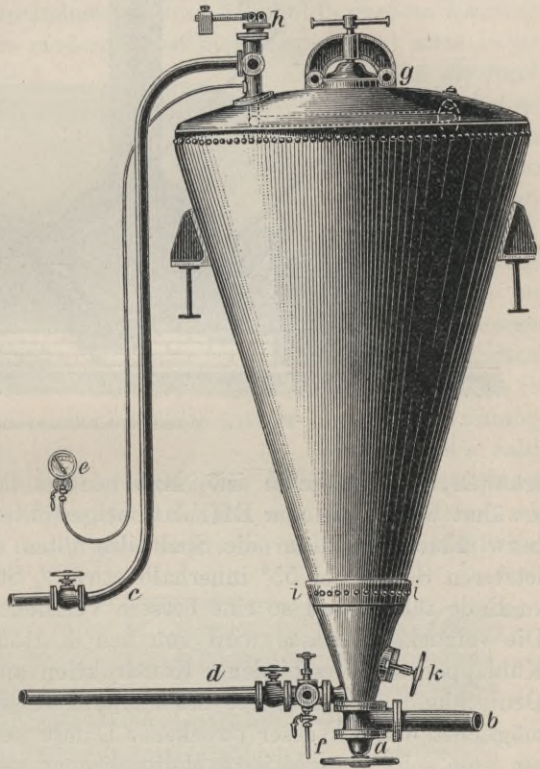


Fig. 90. Henze-Dämpfer von Paucksch.

angebrachten Rost. Wenn der Druck von 3 Atmosphären erreicht und damit der Prozeß zu Ende geführt ist, so sind die Kartoffeln zu Brei zerkocht und werden durch den oben durch Rohr *c* eintretenden Dampf nach dem Öffnen des Ventils *a* durch die Rohrleitung *b* in den Maischapparat getrieben. In diesem meist ähnlich einem Papierholländer konstruierten Apparat (Fig. 91a und b) wird der Brei noch weiter zerkleinert und abgekühlt. Unter Zusatz von diastasehaltigem Grünmalz geht hier bei einer Temperatur von etwa 55° der Maischprozeß, d. h. die Umwandlung von Stärke in

Maltose vor sich (vergl. S. 247, 251). Früher war es üblich, gegen Ende des Maischprozesses auf etwa 64° zu erhitzen, um die Spaltpilze zu töten. Dabei wird aber auch viel Diastase zerstört und mehr Dextrin

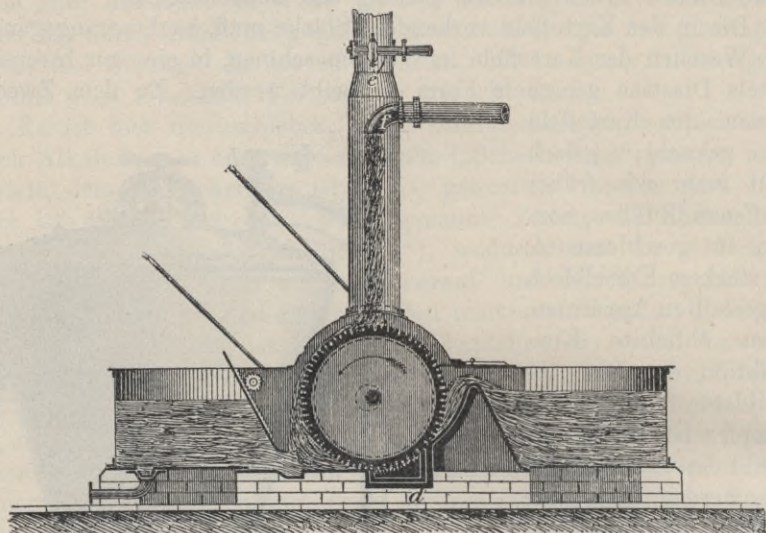


Fig. 91 a. Maischbottich (Durchschnitt).

erhalten, als angenehm ist. Man benutzt daher, wie schon S. 260 erwähnt wurde, die von Efront festgestellte Tatsache, daß Flußsäure bzw. Fluorammonium die Spaltpilze töten und kann bei Zusatz des letzteren Salzes bei 55° innerhalb etwa $\frac{3}{4}$ Stunden den Maischprozeß zu Ende führen und so eine bessere Verzuckerung der Stärke erzielen. Die verzuckerte Masse wird von den Kartoffelschalen befreit und in Kühlapparaten verschiedener Konstruktion auf 10° abgekühlt. Da in Deutschland gesetzlich der Maischraum versteuert wird, so wird mit möglichst wenig Wasser (trockener Dampf beim Dämpfen!) gemischt, um eine sehr konzentrierte Maltoselösung zum Vergären zu bringen. In diesen steigt nun die Temperatur bei der Gärung leicht um etwa 17° . Da diese Temperaturzunahme für den Verlauf der Gärung schädlich ist, legt man Kühlschlangen in die Gärbottiche ein, in denen kaltes Wasser zirkuliert (Fig. 92).

Im übrigen ist bei diesem Gärprozeß neben dem erwähnten Zusatz von Flußsäure von großer praktischer Wichtigkeit die Verwendung von Hefereinkulturen; die Ausbeute an Alkohol ist durch diese beiden neuen Verfahren gesteigert worden.

Aus einem Kilo Stärke (entsprechend 5 kg Kartoffeln) erhält man theoretisch (bei quantitativer Verzuckerung) 0,716 l 100prozentigen Alkohol. In praxi erzielt man 0,58—0,63 l. Der Ausfall wird durch

das neben Maltose beim Maischen entstehende, nicht vergärbare Dextrin, die Nebenprodukte bei der Gärung und die Verluste an Alkohol bei der Vergärung bedingt.

Unter den Nebenprodukten ist der Amylalkohol (das „Fuselöl“) in erster Linie zu nennen, welcher in um so größerer Menge entsteht, je länger die Gärung dauert. Auf die Trennung dieses Fuselöls muß bei der nun folgenden Destillation insbesondere dann Rücksicht genommen werden, wenn Spirit für Trinkzwecke hergestellt wird; da aber auch für die Zwecke der chemischen Industrie reiner Alkohol in großem Umfange fabriziert wird, so werden moderne Destillieranlagen wohl stets so ge-

baut, daß sie fuselölfreien Alkohol erzeugen. Dagegen wird nicht in allen Fällen 100 prozentiger („absoluter“) Alkohol erzeugt, vielmehr meist ein mehr oder weniger Wasser enthaltender Spiritus. Es ist natürlich unmöglich, hier die zahl-

reichen Destillationseinrichtungen, in welchen Alkohol destilliert wird, zu besprechen. Im Großbetrieb arbeitet man allenthalben mit Kolonnenapparaten, und es bürgern sich auch hier die vortrefflichen

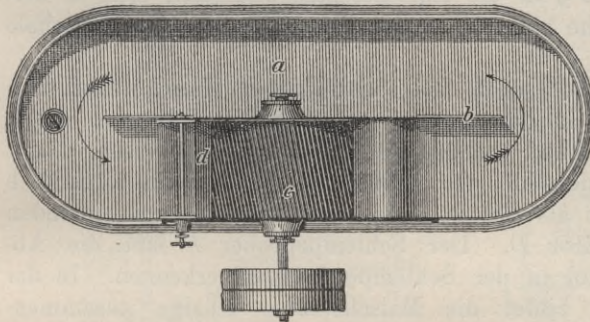


Fig. 91b. Maischbottich (Ansicht von oben).

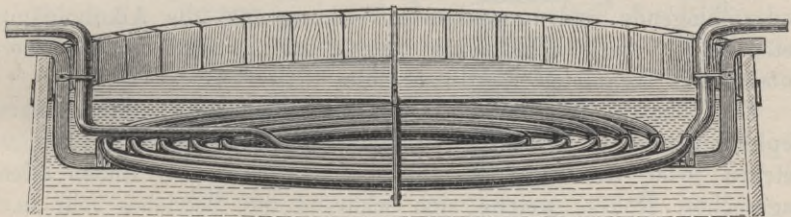


Fig. 92. Gärbottich mit Kühler.

Glockenkolonnen (vergl. unter Benzol S. 184) ein. Als einer der vollkommensten in der Spiritusindustrie gebräuchlichen Kolonnenapparate soll hier der Feinspritaumat von Ilges besprochen werden.

Derselbe besteht aus folgenden wesentlichen Teilen: dem Maischereservoir *A* nebst Maischeregulator *B*, der Maischedestilliersäule *C* mit Schlempereregulator *D*, der ersten Rektifiziersäule *E*, *F*, *G*, der Luttersäule *K* mit Lutterkühler *H* und Fuselölabscheider *J*, der zweiten Rektifiziersäule *L*, *M*, *N*, dem Spritkühler *R*, dem Vorlaufkühler *S*,

dem Dampfregulator *V*, *Z* und dem Kühlwasserbehälter *T* nebst Wasserregulator *U*.

Mit dem Maischereservoir *A*, welches für die vorübergehende Aufnahme der vergorenen Maische bestimmt ist, ist eine zweiarmige Wage verbunden, welche an einem Arme eine mit Gewichten belastete Schale und an ihrem anderen Arme eine mit Auslauf *i* versehene Maischeschale trägt. Das Reservoir kommuniziert mit dem Rohre *g*, in dessen unterem Teil sich ein Ventil befindet, dessen Stand durch den Wagebalken bestimmt wird; die Maische tritt aus dem Reservoir durch das Ventil und durch die Verlängerung des Rohres *g* in die Maischeschale und stellt sich in derselben in solcher Höhe ein, wie es der Belastung der Gewichtsschale entspricht.

Die aus der Maischeschale bei *i* ausfließende Maische läuft nun in sichtbarem Strahl in das darunter angeordnete Rohr und durch eine Art von Kugelansatz, welcher als Wasserverschluß dient, direkt in die Maischedestilliersäule des Apparates, geht darin allmählich nach unten und tritt als Schlempe in den damit kommunizierenden Schlempeausflußregulator *D*. Der Schlempeprober *h* läßt die Abwesenheit von Alkohol in der Schlempe jederzeit erkennen. In der Maischedestilliersäule bildet die Maische eine einzige zusammenhängende Flüssigkeitsmasse, welche jedoch derart ihren Weg vorgeschrieben erhält, daß sie in einem dünnen Band von oben nach unten herabfließt, den von unten nach oben strömenden Destillationsdämpfen begegnet und an zahlreichen Stellen von letzteren durchbrochen wird. Da die Maische kalt in den Destillierapparat eintritt, so übt sie auf die emporsteigenden Spiritusdämpfe eine kräftig niederschlagende und verstärkende Wirkung aus; die Alkoholdämpfe treten daher stark angereichert durch das Rohr *a* in den leeren Untersatz *E* der ersten Rektifiziersäule.

Den oberen Teil dieser ersten Rektifiziersäule bilden mehrere Dephlegmatoren *G*, viereckige, übereinander angeordnete Kästen, von welchen jeder von einer Anzahl gerader, an beiden Enden offener wagerechter Rohre, welche sich während des Betriebes sehr leicht reinigen lassen, durchzogen sind. Das Kühlwasser strömt von dem Wasserregulator *U* durch die oberste Rohrreihe der Dephlegmatoren, wird dann mittels seitlicher Rinnen durch die nächst untere Rohrreihe und so fort durch alle Dephlegmatoren geführt, bis es beim untersten Dephlegmator stark angewärmt nach dem Warmwasserbehälter geleitet wird. Zur Verstärkung ihrer Wirkung ist das Innere der Dephlegmatorkästen mit Porzellankugeln gefüllt. Unterhalb der Dephlegmatoren *G* befinden sich die Rektifikatoren *F*, viereckige gleichfalls mit Porzellankugeln gefüllte Kästen, auf deren Kugeln durch besondere, in den Verschraubungen *r* befindliche Tropfplatten (Regenvorrichtungen)

der von oben kommende, in den Dephlegmatoren aus den Alkohol-
dämpfen gebildete Lutter (Niederschlag) gleichmäßig verteilt wird.

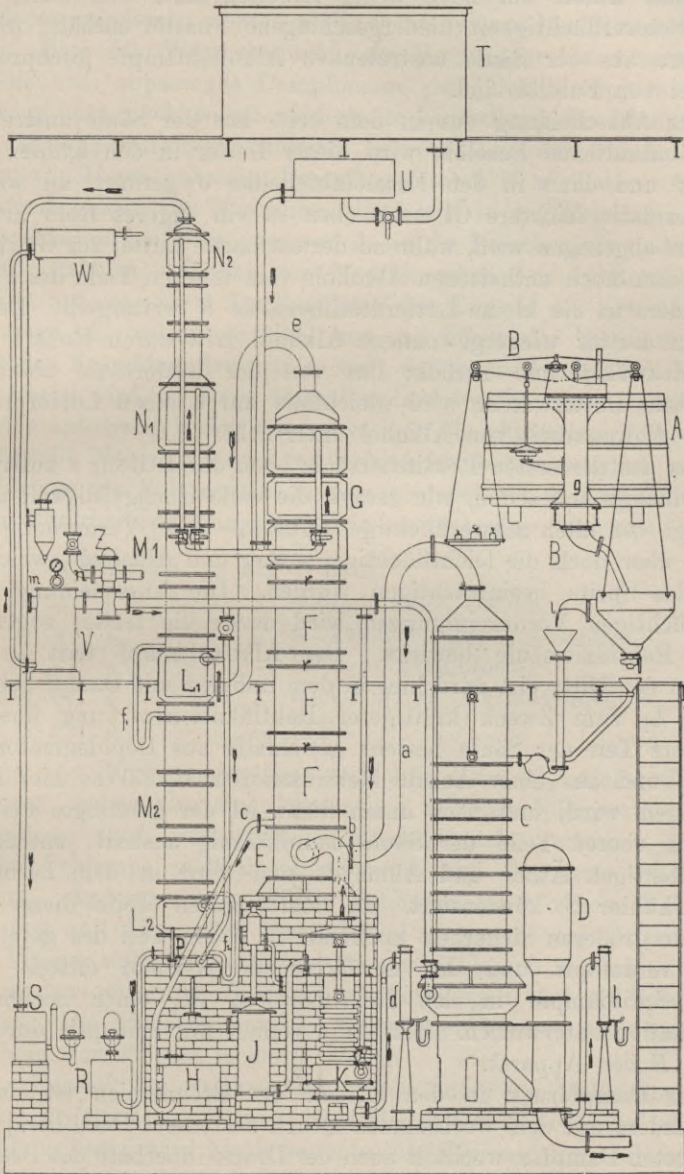


Fig. 93. Maische Rektifizier-(Feinsprit-)automat von Rob. Ilges, Köln-Bayenthal.

Durch diese feine Verteilung findet eine innige Berührung zwischen der
herabströmenden Alkoholflüssigkeit und den emporsteigenden Alkohol-

dämpfen statt und damit eine Verstärkung und Reinigung (Rektifikation) dieser Alkoholdämpfe, so daß der in der Säule unten ankommende Lutter nur noch wenig Alkohol, dafür aber alles, wegen seiner Schwerflüchtigkeit niedergeschlagene Fuselöl enthält, während die oben aus der Säule austretenden Alkoholdämpfe hochprozentig und frei von Fuselöl sind.

Zur Ausscheidung des in dem bei *c* aus der Säule austretenden Lutter enthaltenen Fuselöls wird dieser Lutter in den Kühler *H* abgekühlt und dann in den Fuselölabscheider *J* geführt, in welchem das spezifisch leichtere Öl nach oben in ein engeres Rohr aufsteigt und hier abgezogen wird, während der entfuselte Lutter zur Gewinnung des in ihm noch enthaltenen Alkohols vom unteren Teile des Fuselölabscheiders in die kleine Lutterdestilliersäule *K* weitergeht. Der hier aus dem Lutter wiedergewonnene Alkohol tritt durch Rohr *b* in die erste Rektifiziersäule zurück; das von der Luttersäule ablaufende, entgeistete Lutterwasser wird gleichfalls durch einen Lutterprober *d* auf die Abwesenheit von Alkohol untersucht.

Der aus der ersten Rektifiziersäule oben durch Rohr *e* austretende Alkoholdampf hat schon, wie gesagt, die volle Hochgrädigkeit und ist gereinigt von allen schwerflüchtigen (Fuselöl- usw.) Verunreinigungen, enthält aber noch die leichtflüchtigen Äther und Aldehyde, welche die Güte des Sprits beeinträchtigen würden. Die Ausscheidung dieser leichtflüchtigen Verunreinigungen wird durch die letzte, sogenannte zweite Rektifiziersäule bewirkt. Der Alkoholdampf tritt in diese Säule in der Mitte ein, wird hier in dem indirekt mit Dampf geheizten Raume L_1 zum Zweck kräftigerer Rektifikationswirkung überhitzt; der obere Teil der Säule besteht gleichfalls aus Dephlegmatoren N_1 und N_2 und aus einer Anzahl Rektifikatoren M_1 . Was hier niedergeschlagen wird, und nach unten fließt, ist der gereinigte Feinsprit, was am oberen Teile der Säule dampfförmig austritt, enthält alle leichtflüchtigen Äther und Aldehyde und wird in dem besonderen Vorlaufkühler *S* kondensiert. In dem unteren Teile dieser Säule wird zur größeren Sicherheit nochmals in *P* ein Teil des gereinigten Sprits verdampft und der herabrinne Alkohol mittels dieser reinen Spritdämpfe in den Rektifikatoren M_2 einer nochmaligen Rektifikation unterworfen. Erst dann verläßt der Feinsprit durch den Kühler *R* den Apparat.

Der Dampfdruck in den Kesseln der Brennereien ist ein sehr wechselnder; mit dem wechselnden Druck des einem Destillierapparate zugeleiteten Dampfes, wechselt auch der Druck innerhalb des Destillierapparates, was ein unregelmäßiges Kochen in der Maischedestilliersäule und eine stoßweise, sozusagen zuckende Gleichgewichtsstörung zwischen der Dephlegmation und Verdampfung innerhalb des Dephlegmators und damit eine unvollkommene Reinigung der Spiritusdämpfe

nach sich zieht. Es soll ferner — was eine große Ersparnis bedeutet — der Abdampf der Dampfmaschine, welche jedoch in ihrem Gange ebenfalls Schwankungen unterworfen ist, bald plötzlich abgestellt, bald wieder angelassen werden muß, ebenfalls zum Destillieren benutzt werden. Eine dem Wärmebedürfnis des Brennapparates entsprechende und stets sich anpassende Dampfmenge dem Destillierapparat durch eine, wenn auch noch so oft wiederholte Einstellung des Dampfventils durch den Apparatführer zuzuleiten, ist ein Ding der Unmöglichkeit. Bei dem von Ilges gebauten Dampfregulator *VW* wird diese Aufgabe automatisch gelöst: der Maschinendampf tritt in den Regulator bei *m*, der Kesseldampf bei *n* ein, um von da in die Maischesäule und Luttersäule zu strömen. Reicht der Maschinendampf zum Betriebe des Apparates aus, so sperrt der Regulator den Eintritt des Kesseldampfes automatisch ab, reicht er nicht aus, so öffnet der Regulator automatisch den Kesseldampfeintritt so weit, daß genau die fehlende Dampfmenge ersetzt wird, ist zuviel Maschinendampf vorhanden, so entläßt der Regulator automatisch den überschüssigen Maschinendampf ins Freie.

Was die Nebenprodukte der Spiritusfabrikation anlangt, so wird die Schlempe als Futtermittel in verschiedener Weise verwertet. Die bei der Verarbeitung von Kartoffeln entstehende Schlempe besteht

zu etwa 95 %	aus Wasser,
„ „ 0,5 „	„ anorganischen Salzen,
„ „ 1,0 „	„ stickstoffhaltigen Substanzen,
„ „ 0,6 „	„ Rohfaser (Cellulose),
„ „ 2,8 „	„ stickstofffreie Extraktstoffe,
„ „ 0,2 „	„ Fett.

Schlempe aus Roggen oder Mais enthalten etwa 2% stickstoffhaltige Substanzen, haben also einen wesentlich höheren Nährwert. Da die Tiere ein so stark wasserhaltiges Produkt nicht vertragen können, wird die Schlempe vielfach eingedampft und der feste Rückstand verfüttert. Andererseits wird die Schlempe nach einem Verfahren von Fesca mit Heu oder Strohhäcksel gemengt und zentrifugiert. Die in Wasser unlöslichen Nährstoffe der Schlempe werden auf diese Weise in den genannten Stoffen niedergeschlagen und erhöhen deren Nährwert. Die Abwässer aus den Zentrifugen können dann noch zur Berieselung von Wiesen u. dergl. dienen.

Das Fuselöl, für welches man früher außer zur Beleuchtung der Brennerei in Öllampen oder zur Herstellung von Ölgas keine lukrative Verwendung hatte, wird heute wegen seiner Verwendung in chemischen Fabriken, unter anderen zur Herstellung von Parfüms (Essigsäureamylester u. dergl.) bis zu 130 Mark für 100 Kilo bezahlt. Übrigens ist bei Verwendung von Hefereinkulturen die Menge des entstehenden Fuselöls sehr gering.

Wie bereits oben erwähnt wurde, erhält man aus 100 kg Kartoffeln von 20% Stärkegehalt 12 l 100% Alkohol; die Menge des gleichzeitig entstehenden Fuselöls beträgt 0—0,14 l, diejenige der Schlempe 150 l.

Was die Verwendung des Alkohols anlangt, so dient derselbe zunächst zu Trinkzwecken. Und zwar wird aus Korn und süßen Pflanzensäften Branntwein in kleineren und kleinsten Betrieben erzeugt, welcher eigenartige Bouquetstoffe enthält; dahin gehört auch der durch Destillation von Wein bereitete Kognak, der aus Reis gewonnene Arak und andere. Indes wird auch aus hochprozentigem Spirit durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Essenzen Trinkbranntwein hergestellt und gerade aus diesem Grunde ist es so ungemain wichtig fuselfreien Spirit zu fabrizieren, da dieser weniger gesundheitsschädlich ist, als das früher übliche fuselhaltige Produkt. Der Trinkspiritus wird, teils aus fiskalischen Rücksichten, teils um dem übermäßigen Branntweinkonsum entgegenzuarbeiten, in Deutschland und vielen anderen Ländern besteuert. Daher wird der für gewerbliche Zwecke benutzte Spiritus denaturiert. Es ist indes bisher noch kein Denaturierungsmittel bekannt, welches als ein ideales, allen Wünschen und Interessen gerecht werdendes zu bezeichnen wäre. In erster Linie muß ein Denaturierungsmittel natürlich den Spiritus für Trinkzwecke ungeeignet machen, also seinen Geschmack bis zur Un genießbarkeit verschlechtern. Sodann darf es sich nicht oder vielmehr nur mit großen Unkosten aus dem Spiritus entfernen lassen. Diesen Zwecken genügen vollkommen die beiden in Deutschland üblichen Denaturierungsmittel, die aus dem Steinkohlenteer isolierten (auch im schottischen Schieferteer in großer Menge vorkommenden) Pyridinbasen und der rohe mehr als 30% Aceton enthaltende Methylalkohol (Holzgeist). Im allgemeinen wird mit 2½% eines Gemisches von 4 Teilen Holzgeist mit 1 Teil Pyridinbasen denaturiert. Aber wenn auch für den Gebrauch des Alkohols im Haushalt oder zum Motorenbetrieb gegen diese Mittel — von dem unangenehmen Geruch des Pyridins abgesehen — keine wesentlichen Einwände erhoben werden können, so ist doch eine Alkohol in größtem Umfange verbrauchende Industrie, diejenige, welche organische Präparate darstellt und dieselbe durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen pflegt, stark durch die Verwendung der Pyridinbasen als Denaturierungsmittel benachteiligt und es wäre sehr zu wünschen, daß Mittel und Wege gefunden würden, diese Übelstände abzustellen.

Für die steigende Spiritusfabrikation Deutschlands genügt nun die Verwendung des Alkohols für Trinkzwecke und der Konsum der chemische Industrie nicht, welche letztere Alkohol als Kristallisationsmittel und als Rohmaterial zur Darstellung von Äther, Chloral, Chloroform und zahlreicher anderer Präparate benutzt. Man ist daher neben einem starken Export mit Erfolg bemüht, die Verwendung des Spiritus

für Haushaltzwecke (Spirituskochapparate, Bügeleisen u. dergl.) und zum Betrieb von Motoren zu heben. Bei wenig geänderter Konstruktion sind Gasmotoren auch zur Beheizung mit Spiritus (sowie Benzol, Benzin und Petroleum) zu benutzen. Dabei hat ein Zusatz von Benzol zum Spiritus sich vortrefflich bewährt, indem hierdurch einerseits der Heizwert des Alkohols ganz erheblich gesteigert werden kann, andererseits die Erzeugungsfähigkeit der deutschen Kokereien an Benzol den vorhandenen Bedarf soweit übersteigt, daß häufig Benzolanlagen stillliegen müssen, weil es an Absatz fehlt.

Die erhebliche wirtschaftliche Bedeutung der Spiritusbrennerei für Deutschland erhellt aus der folgenden Zusammenstellung:

Die Branntweimbrennerei im Gebiet der gegenwärtigen Steuergemeinschaft (des deutschen Zollgebiets ohne Luxemburg.)

Materialverbrauch, Produktion und Kontingent der Brennereien.

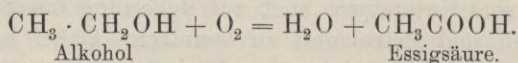
Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Brennereien	zur Branntweingewinnung verarbeitetes Rohmaterial						Im ganzen hergestellt an reinem Alkohol	Zum niedrigeren Steuersatz zu versteuernde Jahresmenge (Kontingent) an reinem Alkohol	Alkoholverbrauch für gewerbliche Zwecke
		Kartoffeln	Getreide und andere mehligte Stoffe	Melasse, Rüben, Rübensaft	Wein, Weinhefe, Weintreber	Obst und Obsttrester	Brauerabfälle und sonstige Stoffe			
		1000 Tonnen			1000 Hektoliter					
1887/88	48 415	2009,4	305	27,7	385	112,5	316,1	3058	1936	387,6
1890/91	57 766	1685,9	350	73,5	415,9	218,2	289,2	2969	1923,4	519,1
1895/96	60 763	2210,4	330,7	43,1	275,2	347,2	240,1	3333,6	2170,9	808,3
1900/01	74 840	2789,9	363,7	29,8	635,4	1098,2	171,5	4051,9	2166,1	1155,9
1902/03	60 871	2367,2	351,9	34,5	411,1	247,1	164,7	3382,9	2154,6	1278,7

Um das im vorstehenden gegebene Bild der Gärungsgewerbe zu vervollständigen, ist zunächst darauf zu verweisen, daß man auch durch Hydrolyse von Cellulose gärfähige Zucker und somit Alkohol herstellen kann und daß neuerdings Versuche angestellt werden, ob sich dieser Weg der Alkoholgewinnung wirtschaftlich durchführen läßt. Sodann ist zu erwähnen, daß ebenfalls durch Gärung Milchsäure aus dem aus Magermilch (Molke) hergestellten Milchzucker in geringem Umfang dargestellt wird. Endlich ist hier der Ort die Essigsäurefabrikation durch Vergärung alkoholischer Flüssigkeiten zu besprechen.

Die Essiggärung

wird durch Bakterien, welche unter dem Sammelnamen *Mycoderma aceti* bekannt sind, erregt. Der Essigpilz bewirkt die Übertragung

des Luftsauerstoffs auf den Alkohol, welcher auf diese Weise zu Essigsäure oxydiert wird:



Man bewirkt daher, bei der Schnell essigfabrikation durch Vergrößerung der Berührungsfläche von Luft und alkoholischer Flüssigkeit eine Beschleunigung der Essigbildung. Die sog. Essigständer, hölzerne Bottiche, werden mit Hobelspänen angefüllt. Nachdem man diese mit Essig, der Essigpilze enthält, getränkt hat, gießt man die alkoholische Lösung (Wein, Bier, mit Wasser verdünnten Spiritus), das „Essiggut“ auf. Dieses durchfließt die mit einem Siebboden versehenen Bottiche, deren Temperatur etwa 25—30° beträgt. Wenn dieses Essiggut noch ein- bis zweimal aufgeschüttet wird, so ist aller Alkohol zu Essigsäure oxydiert. Der so erhaltene Essig dient zu Speisezwecken, hat aber mit der Konkurrenz der durch Verdünnen von Eisessig (vergl. S. 166) hergestellten Essigsäure zu kämpfen, welche in dieser konzentrierten Form billig transportiert werden kann und einen vollwertigen Ersatz des Gärungsessigs liefert.

γ. Salpetersäureester der Kohlenhydrate: Nitroglycerin, Nitrocellulose, rauchloses Pulver.

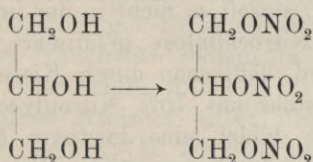
Die Kohlenhydrate, insbesondere die Cellulose, werden durch rauchende Salpetersäure oder durch Salpeterschwefelsäure in Salpetersäureester umgewandelt, welche man in der Technik als Nitroderivate zu bezeichnen pflegt. Infolge ihres hohen Sauerstoffgehalts haben viele der hierhin gehörigen Stoffe den Charakter von Sprengstoffen.

Ein nicht zu den Kohlehydraten gehöriger, aber ebenfalls mehrere Hydroxylgruppen enthaltender Körper, das Glycerin, teilt mit der Cellulose die Eigenschaft, bei analoger Behandlung mit Salpeterschwefelsäure einen äußerst explosiven Salpetersäureester, das Nitroglycerin, zu bilden. Die Fabrikation des letzteren ist einerseits derjenigen der Nitrocellulose sehr ähnlich; andererseits werden Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose als Sprengstoffe benutzt. Es ist daher selbstverständlich, daß die Fabrikation des Nitroglycerins auch an dieser Stelle besprochen wird, obschon das Glycerin selbst, aus tierischem Fett gewonnen, erst weiter unten abgehandelt wird.

Die Herstellung des Nitroglycerins ist der chemisch einfachere Vorgang; außerdem ist diese Fabrikation historisch älter, es ist daher auch zum Verständnis der historischen Entwicklung der Fabrikation des rauchlosen Pulvers notwendig, zunächst die Fabrikation von

Nitroglycerin und Dynamit

zu besprechen. Das Nitroglycerin, der Salpetersäureester des Glycerins:



wurde im Jahre 1847 von Sobrero entdeckt. Es ist eine schwere ölige Flüssigkeit, von welcher schon minimal kleine Mengen durch Erschütterung, Stoß usw. zur Explosion gebracht werden. Die ungeheure Heftigkeit dieser oft ohne bekannte äußere Ursache auftretenden Explosionen verhinderte die praktische Benutzung des Nitroglycerins, bis im Jahre 1862 der geniale Alfred Nobel das Verfahren erfand, Nitroglycerin in Kieselgur aufzusaugen und in dem erhaltenen Dynamit die vordem ungezügelter Kraft des Nitroglycerins zu fesseln und der menschlichen Kultur tributpflichtig zu machen.

Die Herstellung des Nitroglycerins hat eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen des Nitrobenzols (vergl. S. 189). Ein Bleigefäß, welches in einem mit Wasser gefüllten Holzbottich steht, wird mit einem Gemenge von beispielsweise 450 kg konzentrierter Schwefelsäure und 250 kg konzentrierter Salpetersäure beschickt. In diese Nitriersäure läßt man langsam 100 kg Glycerin zufließen. Dabei steigt die Temperatur, welche durch das den Holzbottich, sowie die Bleikühlschlange durchströmende Kühlwasser auf 30° reguliert wird. Das zufließende Glycerin ist noch etwas wärmer, damit es dünnflüssiger wird und durch die durch Rohr *a* eingeführte Druckluft innig mit der Nitriersäure gemischt werden kann.

Wenn alles Glycerin zugesetzt ist, stellt man die Druckluft ab und läßt absetzen. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere aus Nitroglycerin bestehende, durch einen Tonhahn *S* in einen Waschapparat abgelassen wird, in welchem das Produkt so lange mit Wasser gewaschen wird, bis alle anhaftende Säure entfernt ist. Die über dem Nitroglycerin stehende noch Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure läßt man einige Tage stehen, damit sich die letzten

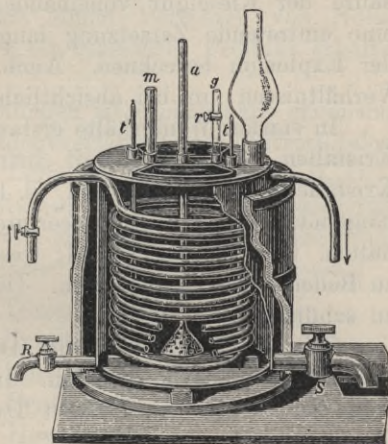


Fig. 94. Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin.

Spuren Nitroglycerin absetzen und verwertet sie dann in ähnlicher Weise wie dies unten für die Abfallsäure der Nitrocellulosefabrikation angegeben ist.

Das Nitroglycerin, soweit es nicht in der unten zu besprechenden Art und Weise mit Nitrocellulose gelatiniert, also auf rauchloses Pulver verarbeitet wird, läßt man durch Kieselgur aufsaugen. Der erhaltene Dynamit besteht aus 75% Nitroglycerin und 25% Kieselgur. Dieses Gemenge bildet eine knetbare Masse, etwa von der Konsistenz frischen Glaserkitts, aus welcher Patronen von bestimmtem Gewicht geformt werden. Die Kieselgur wirkt als indifferentes Verdünnungsmittel verlangsamernd auf den die Explosion veranlassenden Zersetzungs Vorgang. Man muß sich vorstellen, daß die kleinsten Teilchen des Nitroglycerins durch die äußerst fein verteilte Kieselsäure der Kieselgur voneinander getrennt werden. Daher verläuft eine eintretende Zersetzung langsamer und man kann die Wirkung der Explosion berechnen. Auch explodiert Dynamit unter normalen Verhältnissen nur bei absichtlicher Zündung.

In starker Winterkälte erstarrt das Nitroglycerin zu nadelförmigen Kristallen. Wenn Dynamit „erfriert“, so bilden sich allmählich auch Kristalle von Nitroglycerin, d. h. es sind also nunmehr zusammenhängende größere Nitroglycerinteilchen in den Dynamitpatronen enthalten. Dies ist der Grund, weshalb erfrorene Dynamitpatronen, die zu Boden fallen, explodieren. Dynamitvorräte sind deshalb vor Frost zu schützen.

Seit der Entdeckung des Dynamits hat sich die Produktion an Nitroglycerin stetig gehoben. Im Jahre 1899 wurden nach sachverständiger Schätzung 62150 t Dynamit fabriziert, davon 10300 t in Deutschland.

Nitrocellulose und Nitrostärke.

Im Jahre 1845 beobachtete der Baseler Professor Schönbein daß die Baumwolle, welche reine Cellulose ist, beim Eintauchen in Salpeterschwefelsäure in ein äußerlich völlig der Baumwolle gleichendes Produkt umgewandelt wird, dessen hervorragende Bedeutung als Sprengstoff Schönbein sofort klar erkannt hat. Die gleiche Beobachtung hat im folgenden Jahre dann auch Böttger in Frankfurt a. M. gemacht. Versuche, die nitrierte Baumwolle praktisch für Sprengzwecke zu benutzen, wurden in den Jahren 1853—1865 von der Österreichischen Militärverwaltung angestellt, aber aufgegeben als im letzteren Jahr die Hirtenberger Magazine in die Luft geflogen waren. Nachdem in den folgenden Jahren in England die Herstellung einer haltbaren Nitrocellulose durch Verbesserung des Verfahrens gelungen war, war es wiederum Nobel, welcher im Jahre 1878 auch für die Nitrocellulose eine Form ermittelte, in welcher ihre Sprengwirkung

zweckmäßig ausgenutzt werden kann. Er verdünnte Nitroglycerin statt mit Kieselgur vielmehr mit Nitrocellulose und fand, daß die durch Mischen dieser beiden Sprengstoffe erhaltene sogenannte Sprengelatine ein verhältnismäßig gut zu handhabender und äußerst wirksamer Sprengstoff ist. Nachdem sodann in den Jahren 1886 und 1887 die Franzosen Pikrinsäure mit der als Kollodium bekannten Form der Nitrocellulose gemischt unter dem Namen Melinit zur Füllung der Granaten benutzt (E. Turpin), und aus einem ähnlichen Gemenge das erste rauchlose Pulver hergestellt hatten (Vieille), wurden in den folgenden Jahren allenthalben erfolgreiche Versuche zur Herstellung rauchlosen Pulvers angestellt und die Fabrikation dieser Pulver begonnen, wobei entweder durch Gelatinierung von Nitrocellulose mittels Essigäther, Aceton, Alkohol-Äther und ähnlichen Lösungsmitteln oder, nach einem Verfahren von Nobel, durch Beimengung von Nitroglycerin ein walzbares Produkt erhalten wurde.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen ist zunächst die chemische Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der Nitrocellulose zu besprechen. Bekanntlich hat die Cellulose die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die bekannten Nitroderivate der Cellulose haben auf 12 Kohlenstoffatome 2 bis 6 Nitrogruppen und die empirische Zusammensetzung (die tatsächlichen Formeln sind vielfache der folgenden Formeln):

$C_{12}H_{18}O_8(ONO_2)_2$	Dinitro-cellulose
$C_{12}H_{17}O_7(ONO_2)_3$	Trinitro „
$C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$	Tetranitro „
$C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$	Pentanitro „
$C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$	Hexanitro „

Die letzteren hoch nitrierten Cellulosen bilden die eigentliche als Sprengstoff verwertete „Schießwolle“. Die erstgenannten Nitrocellulosen mit 2 bis 4 Nitrogruppen dagegen brennen zwar leichter und lebhafter als Baumwolle, sind aber noch keine Sprengstoffe. Hergestellt werden dieselben ähnlich wie die Schießwolle, nur mit geringeren Salpetersäuremengen. Sie sind in Ätheralkohol leicht löslich, und man bezeichnet solche Lösungen beziehungsweise den Verdunstungsrückstand derselben als Kollodium. Gelatiniert lassen sich diese schwach nitrierten Cellulosen mit oder ohne Zusatz von Campher und anderen Stoffen ausgezeichnet kneten und walzen. Auf solche Art wird das Celluloid gewonnen, woraus Kämmе, Bälle und viele andere Gebrauchsgegenstände hergestellt werden. Bei dem gefälligen Aussehen der letzteren hat man sich indes zu vergegenwärtigen, daß man es mit einem äußerst leicht brennbaren und nach der Entzündung schnell abbrennenden Stoff zu tun hat.

Darstellung der Schießbaumwolle.

Als Rohmaterial dieser Fabrikation dient, wie schon erwähnt, Baumwolle. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß zur Erzielung einer haltbaren, lagerbeständigen Schießwolle diese Baumwolle sowohl chemisch, durch Kochen mit Soda, als auch mechanisch durch Zerreißen, Entfernung von Knoten u. dergl. sorgfältig gereinigt werden muß. Das Nitrieren geschah früher in eisernen oder bleiernen Töpfen, welche mit einem großen Überschuß (etwa 100 kg) eines Gemenges von 1 Teil konzentrierter Salpetersäure und 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure beschickt werden. In diese Säure werden 2 kg Baumwolle eingetragen. An Stelle dieser Töpfe verwendet man neuerdings

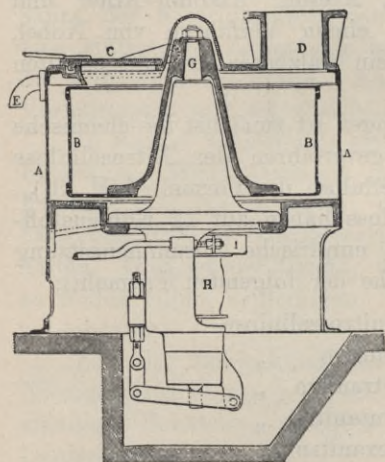


Fig. 95. Nitrierzentrifuge.

fast allgemein die Nitrierzentrifugen, welche den großen Vorteil bieten, daß man nach beendigter Nitrierung die überschüssige Säure sofort ausschleudern kann. Die Zentrifuge enthält innerhalb des Mantels *A* einen aus Aluminium hergestellten Korb, welcher bei *G* auf das mit der Riemscheibe *H* verbundene Halslager aufgeschraubt wird. Die Wände dieses Korbes *B* sind durchlocht. Man füllt nun den Mantel, nachdem ein an demselben angebrachter Säureablaßhahn geschlossen ist, mit Nitriersäure, läßt die Zentrifuge langsam laufen und trägt durch die Öffnung *c* allmählich 8 kg Baumwolle ein. Die dabei entweichenden Dämpfe ent-

weichen durch den Stutzen *D*. Nach einer halben Stunde ist die Nitrierung beendigt, worauf man den Säureablaßhahn öffnet und die Zentrifuge schnell laufen läßt. Die ausgeschleuderte Schießwolle, welche in ihrer äußeren Form noch vollkommen dem angewandten Rohstoff der Baumwolle gleicht, muß nunmehr mit peinlicher Sorgfalt bis zur Entfernung der letzten Säurespuren mit Wasser gewaschen werden; man benutzt dazu meist Holländer, kombiniert mit Zentrifugen. Es folgt alsdann das Trocknen der feuchten Schießwolle auf 40—50° warmen eisernen Platten, eine Operation, die gefahrvoll ist, da die Schießwolle häufig elektrisch wird und sich dann entzünden kann.

Bevor die verschiedenen Verwendungsformen der Nitrocellulose besprochen werden, ist zunächst noch die

Nitrostärke

zu erwähnen. Zu deren Darstellung wird bei 100° getrocknete Stärke in konzentrierter Salpetersäure gelöst und diese Lösung in Salpeterschwefelsäure (z. B. Abfallsäure der Nitroglycerinfabrikation) gespritzt. Es fällt dabei die Nitrostärke als Pulver aus, welches filtriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen wird. Da man die letzten Reste Säure schwer entfernen kann, wird die noch feuchte Nitrostärke mit etwas Anilin versetzt, um ihre Stabilität zu erhöhen.

Die Nitrocellulose (bezw. Nitrostärke) wird in verschiedener Weise als Sprengstoff benutzt.

Zunächst ist eine Verwendungsweise der noch nassen Schießwolle bemerkenswert. Dieselbe wird in hydraulischen Pressen zu Preßkörpern von noch 10% Wassergehalt gepreßt. Da diese Preßkörper einerseits mit Hilfe von etwas trockener Schießwolle leicht und sicher zur Explosion gebracht werden können, andererseits aber gegen Stoß, Schlag und Beschuß sehr unempfindlich sind, so haben dieselben für militärische Zwecke, als Sprengpatronen für die Pioniere, sowie zur Füllung von Hohlgeschossen (insbesondere Torpedos), große Vorteile. Meist werden diese Preßkörper paraffiniert oder auch durch oberflächliche Behandlung mit einem Gelatinierungsmittel (Äther-Alkohol) mit einem wasserundurchlässigen Überzug versehen.

Die zuletzt erwähnte Eigenschaft der Gelatinierbarkeit, welche sehr wirksam auch durch Aceton (oder durch Essigäther) bewirkt werden kann, benutzt man zur Herstellung der rauchlosen Pulver. In diesem Fall muß die Nitrocellulose zuvor bei 40° getrocknet werden, wie dies oben beschrieben wurde. Um Lösungsmittel zu sparen, mischt man die Schießwolle mit dem Gelatinierungsmittel in Knetmaschinen durcheinander. Man erhält so eine teigartige Masse, welche mit schwach erwärmten Walzen zu Tafeln ausgewalzt (hierbei verdunstet das Lösungsmittel) und zu den bekannten Blättchen zerschnitten werden, wie sie z. B. zur Infanteriemunition gebraucht werden. Zuweilen wird, ähnlich wie in der Celluloidfabrikation, der zu gelatinierenden Schießwolle noch etwas Campher zugesetzt. In analoger Weise wird Geschützpulver hergestellt, nur daß in diesem Fall größere Stücke, den balistischen Anforderungen des einzelnen Falles nach Form und Größe angepaßt, zur Verwendung gelangen.

Wie bereits oben erwähnt wurde, kann man die Nitrocellulose nach dem zuerst von Nobel gemachten Vorschlage auch mittels Nitroglycerin gelatinieren. Es liegt auf der Hand, daß man so sehr kräftige Sprengstoffe erhalten muß.

Die älteste Form der Nitroglycerin-Nitrocellulosemischungen ist die seit 1878 von Nobel hergestellte Sprenggelatine, welche erhalten wird, wenn man etwa 10% Nitrocellulose (und zwar schwach

nitrierte) bei mäßiger Wärme (50°) mit 90% Nitroglycerin mischt. Sie stellt eine gelatine- bis gummiartige Masse dar, welche sich biegen und schneiden läßt und bei der Aufbewahrung kein Nitroglycerin abgibt. Ihrem hohen Nitroglyceringehalt entsprechend ist die Sprenggelatine ein äußerst wirksames Sprengmittel. Sie explodiert beim Erhitzen auf 204° sowie durch starken Stoß. Die ungeheure Gefährlichkeit des reinen Nitroglycerins geht ihr also, ähnlich wie dem Kieselgur dynamit, ab. Jedoch teilt sie mit letzterem die unliebsame Eigenschaft, in gefrorenem Zustand äußerst empfindlich zu sein. Durch Beimengung von 4—5% Campher kann man ihre Explosions-temperatur erhöhen. In ähnlicher Absicht mischt man Sprenggelatine mit sogenannten Zumischpulvern. Derartige Gemenge nennt man Gelatinedynamite. Beispielsweise mischt man in Deutschland 65 Teile Sprenggelatine mit 35 Teilen eines aus

75% Natronsalpeter,
24% Holzmehl,
1% Soda

bestehenden Zumischpulvers; eine zweite Sorte enthält sogar 55% dieses Zumischpulvers, indem an Stelle des Natronsalpeters und der wirksamen Salpetersäure, Ammoniak Verwendung findet. Diese Gelatinedynamite haben in der Praxis den Kieselgur dynamit fast vollkommen ersetzt.

Durch Gelatinieren von Nitrocellulose mit Nitroglycerin hat Nobel auch ein von ihm als Ballistit bezeichnetes rauchloses Würfelpulver hergestellt. Man läßt bei einer Temperatur von 6—8° Nitroglycerin von trockener Kollodiumwolle im Vakuum aufsaugen. Überschüssiges Nitroglycerin wird sodann in der Zentrifuge entfernt und durch Erwärmen auf ca. 60° die mit Nitroglycerin imprägnierte Nitrocellulose gelatiniert. Diesen gefährlichen Prozeß führt man unter warmem Wasser zu Ende, walzt das gelatinierte Produkt zu dünnen Platten aus, deren mehrere übereinander gelegt, Platten von etwa 10—20 mm Dicke ergeben. Diese werden zu Würfeln von gleicher Kantenlänge zerschnitten, welche als Geschützpulver (C/89) Verwendung finden. In ähnlicher Weise wird in England der sog. Kordit durch Gelatinieren von

58 Teilen Nitroglycerin,
37 „ Schießwolle.
5 „ Vaseline

mit 19 Teilen Aceton hergestellt und zu Schnüren gepreßt.

Der große Vorteil dieser rauchfreien Pulver liegt nicht nur in dem Umstand, daß der Stand der feuernden Truppen vom Gegner nicht leicht erkannt werden kann, sondern noch mehr in der Möglichkeit, alle ballistischen Anforderungen mit Leichtigkeit erfüllen zu können. Indem man in die Nitrocellulose mehr oder weniger Nitrogruppen einführt, erhält man ein mehr oder weniger sprengkräftiges

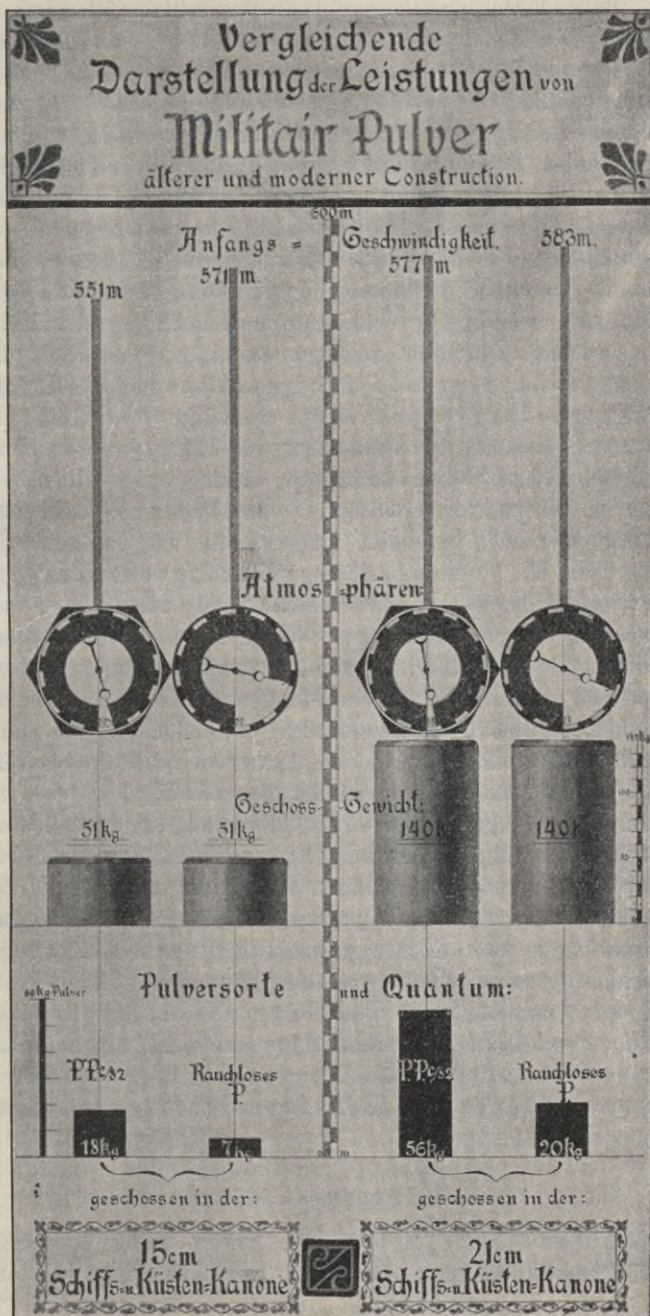


Fig. 96.

Produkt. Beispielsweise wird rauchloses Jagdpulver fabriziert, welches überwiegend Dinitrocellulose enthält, während das Blättchenpulver der Infanteriemunition Pentanitrocellulose ist. Auch hat das Streben der Waffentechnik, die Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse zu steigern, ohne durch allzu plötzliche Gasentwicklung im Geschoßraum, Gewehrlauf oder Geschützrohr zu gefährden, durch das rauchlose Pulver befriedigt werden können, indem man die Größe der Blättchen, Körner oder Schnüre dem Bedürfnis anpaßt. Das rauchlose Pulver brennt allmählich ab; der Gasdruck steigt bis zu dem Moment, wo das Geschoß den Lauf verläßt, und die Verbrennung ist genau in diesem Moment beendet. Wenn man nun noch berücksichtigt, daß man an Gewicht erheblich weniger rauchloses als Schwarzpulver braucht, so ist zu verstehen, daß innerhalb einer Frist von kaum einem Jahrzehnt das alte, aus einem Gemenge von Kohle, Salpeter und Schwefel bestehende Schwarzpulver für Kriegszwecke vollkommen durch die rauchlosen Pulver verdrängt wurde (vergl. hierzu Fig. 96).

Auch im Bergwerksbetrieb ist das alte Schwarzpulver mehr und mehr verdrängt worden, nachdem man erkannt hat, daß neuere Sprengstoffe zum Teil den Vorzug besitzen, die Schlagwetter in den Kohlen gruben weniger leicht zu entzünden. Die Steinkohlen schließen Grubengas CH_4 ein (vergl. S. 136). Wo dieses nicht durch genügende Wetterführung mit reichlichen Mengen Luft verdünnt und entfernt wird, oder wo plötzlich erhebliche Mengen dieses Gases austreten, da können sich explosive Gemenge des Grubengases mit der atmosphärischen Luft bilden. Die sogenannten Sicherheitssprengstoffe, welche im Kohlenbergbau neuerdings benutzt werden, sind nicht so leicht imstande, schlagende Wetter zu entzünden, als das Schwarzpulver und nitroglycerinreiche Dynamite. Es sind u. a. die oben erwähnten nitroglycerinarmen und salpetersaures Ammoniak enthaltenden Gelatine dynamite, zum Teil andere das letztere Salz im Gemenge mit organischen Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen enthaltende sogenannte Sicherheitssprengstoffe, welche man benutzt und mit deren Einführung die Zahl der Explosionen in den letzten 20 Jahren trotz der stark gesteigerten Produktion an Steinkohlen erheblich abgenommen hat.

Mit der Nitrocellulose hängt eine neue, in kurzer Zeit zu ungewöhnlicher Blüte gelangte Fabrikation, diejenige der sogenannten künstlichen Seide zusammen.

♂. Die künstlichen Seiden ¹⁾.

Die natürliche Seide besteht, wie unten näher dargelegt wird, aus einer stickstoffhaltigen organischen Substanz, dem Fibroin. Die

1) Vergl. O. N. Witt, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1904, 71.

sogenannte künstliche Seide dagegen ist stickstoff-frei und steht chemisch der Cellulose ungemein nahe. Trotzdem hat die künstliche Seide mit der natürlichen gemeinsam einen hohen Glanz und den „Griff“ dieses wertvollsten Gespinststoffes. Diese beiden Umstände haben bei dem hohen Preis der natürlichen Seide genügt, der künstlichen Seide schnell einen erheblichen Absatz zu verschaffen, ob- schon sie die Festigkeit der letzteren zunächst nicht entfernt erreichte.

Die Gewinnung der künstlichen Seide ahmt in mechanischer Hinsicht die Seidenraupe nach, welche das Fibroin als dickflüssige sirupartige Flüssigkeit in ihren Spinndrüsen ansammelt und durch feine Ausführungskanäle, welche in der Unterlippe des Mundes endigen, auspreßt. An der Luft erstarrt diese fadenziehende Flüssigkeit, die Seidenfäden wickelt die Raupe zum Kokon auf. Ähnlich preßt man bei der Kunstseidefabrikation die möglichst dickflüssige Lösung eines Cellulosederivates durch enge Öffnungen und läßt die Fäden in Wasser oder in der Luft zu einem festen Faden gerinnen. In chemischer wie namentlich in mechanischer Hinsicht hat diese Fabrikation erhebliche Schwierigkeiten überwinden müssen, wie sich im einzelnen sogleich zeigen wird.

Man kennt schon lange die Eigenschaft der Cellulose, unter Umständen einen seidenartigen Glanz annehmen zu können. Das Mercerisierungsverfahren der Baumwolle (vergl. unten) beruht hierauf. Den erfolgreichen Versuch, Cellulose in eine solche Form zu bringen, daß man seidenähnlich dünne und endlos lange Fäden herstellen konnte, hat zuerst der Franzose Graf von Chardonnet gemacht, dessen erstes Patent aus dem Jahre 1885 stammt. Derselbe benutzte als sirupöse Flüssigkeit eine Auflösung von Kollodium in Äther-Alkohol, welche er unter hohem Druck (40—50 Atmosphären) durch gläserne Spinndüsen preßte, die von ihm sogenannten „künstlichen Seidenwürmer“. Damit diese feinen Düsen sich nicht verstopfen, muß die Kollodiumlösung klar filtriert sein. Die aus den Düsen austretenden Fäden, etwa $\frac{8}{100}$ mm dick, mußte Chardonnet zunächst in Wasser auffangen. Denn in Luft austretende Flüssigkeitsstrahlen haben die Neigung Tropfen zu bilden, welche Neigung in einem flüssigen Medium wie Wasser geringer ist. Außerdem entzieht das Wasser dem austretenden Strahl der Kollodiumlösung oberflächlich Alkohol und Äther. So bildet sich zunächst an der Oberfläche eine dünne Kollodiumhaut, während im Innern noch die alkohol- und ätherhaltige Lösung des Kollodiums sich befindet, welche allmählich erst dann trocknet, wenn der Faden an die Luft kommt. Dieser letztere Punkt ist wesentlich und entspricht ganz dem Vorgang bei der Entstehung der natürlichen Seide.

Später hat Chardonnet es ermöglicht, die aus den Spinndüsen austretenden Fäden direkt in die Luft austreten zu lassen; zu dem

Zweck wird nicht trocken, sondern wasserhaltige Nitrocellulose in Alkohol-Äther gelöst. Das letztere Lösungsmittel verdunstet an der Luft schneller als das Wasser, so daß eine oberflächliche Kollodiumhaut entsteht. Diese Chardonnetschen Kollodiumfäden übertreffen an Glanz die natürliche Seide, sie sind aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach äußerst leicht entzündlich und damit verbietet sich von selbst ihre praktische Benutzung. Man hat sich deshalb mit Erfolg bemüht, dieselben zu denitrieren, d. h. den in das Cellulosemolekül eingetretenen Salpetersäurerest ONO_2 durch Reduktionsmittel zu entfernen und durch die Hydroxylgruppe OH zu ersetzen. Am besten ist dies gelungen durch Schwefelnatrium- oder Schwefelammoniumlösung. Es wird also auf diese Weise Cellulose oder ein Hydrat der Cellulose zurückgebildet und die Kunstseide kann daher durch die gleichen Farbstoffe und nach gleichen Methoden gefärbt werden wie Baumwolle (vergl. unten).

Die Chardonnetsche Erfindung ist dann zunächst in mechanischer Hinsicht vervollkommen worden; man besitzt jetzt Seidenspinnmaschinen, von dem Stockholmer Ingenieur Strehlenert konstruiert, deren Düsen mehrere Öffnungen haben. Indem man beim Spinnen diese Düse sich langsam drehen läßt, erhält man unmittelbar einen gewirnten Faden, die Grège. Die Düsen stellt man nach einem Vorschlag Nobels her, indem man dünne Platindrähte in das Glasrohr einschmilzt und dann durch Königswasser das Platin herauslöst.

In chemischer Hinsicht ist das Chardonnetsche Kollodiumverfahren in Deutschland von Lehner noch weiter modifiziert worden. Die Chardonet-Lehnerschen Verfahren werden von den Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. ausgebeutet, welche in Deutschland und der Schweiz bereits vier bedeutende Fabriken betreiben.

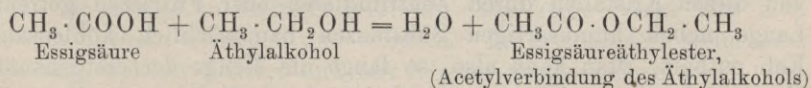
Seidenglänzende Cellulosefäden kann man aber auch auf anderem Wege herstellen. Seit langer Zeit kennt man die Fähigkeit der blauen Auflösung von Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Ammoniak, Cellulose aufzulösen. Wenn man die Cellulose zuvor mit Natronlauge behandelt, dann gelingt es derartige Auflösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak so dickflüssig zu machen, daß man sie verspinnen kann. Man läßt die Spinnfäden in verdünnte Schwefelsäure austreten, welche den Faden gerinnen läßt und das Kupfer, sowie das Ammoniak, aufnimmt. Es wird also bei diesem von den Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. in Elberfeld (Fabriken in Oberbruch bei Aachen und Niedermorschweiler bei Mülhausen i. E.) ausgebeuteten Verfahren unmittelbar ein Cellulosefaden erhalten.

Auf eine dritte Art und Weise gelingt es noch aus Cellulose eine zum Spinnen geeignete dickflüssige Lösung herzustellen. Wenn man nämlich Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff behandelt, so addieren sich diese beiden Substanzen an das Molekül der Cellulose

und es entsteht das Natriumsalz der Cellulosexanthogensäure als ein schleimig-klebriger Sirup. Man hat mit Rücksicht auf ihre physikalischen Eigenschaften diese Substanz als Viskose bezeichnet. Verspinnen läßt sich dieselbe nach einem von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken in Sydowsaue bei Stettin ausgeübten Verfahren, indem man die Fäden in eine warme Lösung von schwefelsaurem Ammoniak eintreten läßt. Auch hierbei wird die oben erwähnte Düse mit mehreren Öffnungen zur Erzeugung eines gezwirnten Fadens benutzt. Dieser Faden ist zunächst noch Viskose d. h. Cellulosexanthogenat. Aber beim Trocknen und nachfolgender Behandlung mit Chemikalien und Bleichmitteln werden Schwefelkohlenstoff und Alkali abgespalten und Cellulose regeneriert.

Als Rohmaterial benutzt die Fabrikation der Viskoseseide Sulfit- oder Natronzellstoff, während die beiden erstgenannten Verfahren billige Baumwollsorten und Abfälle (Kämmlinge) verwenden. Nach allen drei Verfahren wird ein Produkt von hervorragendem, den der natürlichen Seide noch übertreffenden Glanz, erzeugt. Wie schon erwähnt, fehlt aber der Kunstseide die Festigkeit des Naturproduktes. Die Kunstseide hat sich daher solche Verwendungsgebiete erobert, bei welchen es mehr auf Glanz als auf Festigkeit ankommt; dahin gehört die Fabrikation von Borten, Litzen, Schnüren, Knöpfen sowie von gemischten Geweben aus Wolle oder Baumwolle mit Kunstseide, von Plüsch und Sammeten, in welchen die Kunstseide den Flor bildet, von Pelz- und Roßhaarimitationen usw.

Die Entwicklung der Kunstseidenfabrikation, welche einer der glänzendsten neueren Erfolge der chemischen Industrie ist, strebt aber unaufhaltsam noch weiteren Vervollkommnungen zu. Ganz neuerdings ist es gelungen, Fasern herzustellen, welche bei hohem Glanz außerordentlich fest und gegen Feuchtigkeit unempfindlich sind. Dieser Fortschritt, durch die von dem Grafen Donnersmarck erworbenen Patente von Lederer geschützt, wird durch Acetylieren der Cellulose erzielt. Bekanntlich gibt die Essigsäure CH_3COOH mit Alkohol unter Wasseraustritt Essigsäureester oder anders ausgedrückt, Acetylverbindungen des betreffenden Alkohols; so ist der gewöhnliche Essigäther die Acetylverbindung des Äthylalkohols:



Wenn man Cellulose bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid ganz gelinde erwärmt, dann wird die Cellulose „acetyliert“, d. h. an Stelle einer oder mehrerer Hydroxyl- (OH) gruppen tritt der Essigsäurerest $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Diese Acetylcellulose,

ein amorpher glasartig durchsichtiger Körper, ist der beste bekannte elektrische Isolator. Mit Phenol zusammengeschmolzen liefert sie eine celluloidartige Masse. Es ist auch gelungen die Acetylcellulose zu verspinnen und die erhaltene Faser zu färben. Diesem Produkt stehen wichtige Absatzgebiete offen, welche der weniger festen und widerstandsfähigen älteren Kunstseide verschlossen waren.

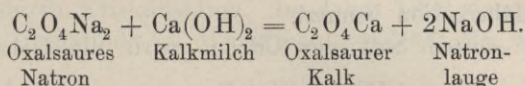
Es ist von Interesse von einer Berechnung Kenntnis zu nehmen, wonach aus einem Raummeter Holz, dessen Wert im Walde 3 Mk. beträgt, etwa 150 kg Sulfitzellstoff im Werte von ca. 30 Mk. oder ein entsprechendes Quantum Papier im Werte von 40 bis 50 Mk. erhalten werden. Führt man die Zellstoffasern in die oben kurz genannte (mittels stärkeren Düsen erzeugte) roßhaarähnliche Form über, so erhöht sich der einem Raummeter Holz entsprechende Wert auf 1500 Mk., während die feineren Sorten Kunstseide eine Wertsteigerung auf 3000 Mk. und die Erzeugung und Verspinnung von Acetylcellulose eine solche auf etwa 5000 Mk. ergeben.

ε. Oxydation der Cellulose zu Oxalsäure.

Das letzte chemische Umwandlungsprodukt der Cellulose, welches technische Wichtigkeit hat, ist die Oxalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche

bei tiefgreifender Oxydation von Cellulose (und anderen Kohlehydraten) gebildet wird. Als Oxydationsmittel kann man ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure benutzen, in der Regel aber verwendet man schmelzendes Ätzkali. Die Sägespäne, insbesondere solche von weichen Hölzern, welche man als Rohmaterial benutzt, werden gleichmäßig mit so viel Kali und Natronlauge durchtränkt, daß auf ein Teil Holz zwei Teile Alkali kommen. Man erhitzt darauf in offenen eisernen Pfannen unter Zuhilfenahme eines Rührwerks auf etwa 240° ; dabei verdampft zuerst das Wasser, dann färbt sich die Masse dunkelbraun, später grünlichgelb. Schließlich ist alle Cellulose verschwunden und das Holz zu einem Gemenge von kohlensaurem und oxalsaurem Natron bzw. Kali oxydiert. Laugt man die noch heiße Masse mit heißem Wasser, so erhält man beim Erkalten eine Kristallisation des in kaltem Wasser schwer löslichen oxalsauren Natrons, während die von diesen Kristallen durch Zentrifugieren oder Filtrieren getrennte Lauge neben humusartigen Substanzen hauptsächlich kohlen-saures Kali enthält. Man kann also, so lange die Menge der erstgenannten Verunreinigungen nicht sehr groß ist, durch Zusatz von Kalkmilch aus dieser Abfalllauge Kalilauge regenerieren und zur Oxydation weiterer Sägespäne benutzen. Das unreine oxalsaure Natron kocht man mit Kalkmilch und erhält auf diese Weise einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk (dieses Salz ist in Wasser unlöslich) und eine

wässrige Natronlauge, welche ebenfalls zur Oxydation frischer Sägespäne wieder benutzt wird:

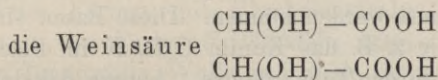


Der oxalsaure Kalk wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Die erhaltene Oxalsäurelösung filtriert man von dem ausgeschiedenen Gips ab und dampft die noch Gips und freie Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit in Bleipfannen ein. Es kristallisiert zunächst noch Gips und weiterhin Oxalsäure aus, welche durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden kann.

Die Oxalsäure, welche giftig ist, wird in der Druckerei und Färberei als Beize benutzt; dem gleichen Zweck dient auch ihr Antimon Salz. Die Säure dient ferner zum Weißmachen des Leders, zu Metallputzpomaden, zum Entfernen von Tinten- und Rostflecken aus Wäsche, zum Bleichen und Reinigen von Stearin und Strohgeflechten, als Lösungsmittel für Berlinerblau, zu Tinten, sowie zur Darstellung einzelner Teerfarbstoffe.

2. Organische Säuren.

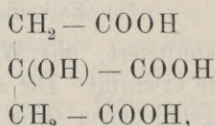
Die Oxalsäure wird auch, wie schon S. 217 bemerkt wurde, in den Pflanzen vielfach gebildet, doch kommt angesichts der ergiebigen und billigen soeben erwähnten Bildung der Säure aus Cellulose dieses Vorkommen für die industrielle Gewinnung der Oxalsäure nicht in Frage. Dagegen wird eine andere wichtige Säure



ausschließlich aus Pflanzensäften und insbesondere Traubensaft gewonnen. Die Weinsäure bildet ein in Wasser schwer lösliches saures Kalisalz, welches sich in unreiner Form, als sogenannter Weinstein nach beendeter Gärung des Traubensaftes in den Gärbottichen absetzt und von den Weinsäurefabriken als Rohmaterial benutzt wird. Dieser Weinstein wird mit einer zur Bildung von neutralem, weinsauren Kalk nicht ganz hinreichenden Menge von kohlen saurem Kalk unter Einleiten von Dampf in Bottichen erhitzt. Die heiße Lauge läßt man von den Trebern abfließen und erkalten. Es kristallisiert weinsaure Kalk aus, welcher filtriert und mit Wasser ausgewaschen wird. Die Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelsäure erfolgt ganz analog derjenigen des oxalsauren Kalks. Die unreine Weinsäure, welche dabei erhalten wird, entfärbt man beim Umkristallisieren aus Wasser mit Hilfe von Tierkohle. Die Weltproduktion an Weinsäure beträgt etwa 5000 t, wovon etwa 800 t in Deutschland erzeugt werden. Auch die

Weinsäure dient als Beize in der Färberei und Druckerei, außerdem wird sie zur Herstellung von Brausepulver und Backpulver, sowie in der Kunstweinfabrikation benutzt.

Aus dem sauren Saft der Citrone wird die Citronensäure



welche 6—7% desselben ausmacht, durch Fällen mit Kalkmilch und Zersetzung des Kalksalzes mit Schwefelsäure hergestellt und teils als Beize, teils zur Bereitung von Limonade benutzt.

Zu den Pflanzensäuren gehört endlich das Tannin oder die Galläpfelgerbsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$, welche durch Extrahieren der zerkleinerten Galläpfel mit Äther hergestellt und zum Klären von Wein, als Beize in der Färberei, sowie zur Herstellung von Tinte und als Medikament benutzt wird.

3. Gerbstoffe.

Die Verwendung dieser Stoffe wird in dem Kapitel Gerberei unten besprochen.

4. Alkaloide.

Eine Reihe von Pflanzen enthalten stickstoffhaltige organische Basen, Verbindungen also, welche mit Salzsäure, Schwefelsäure und anderen Säuren Salze bilden und daher durch Auslaugen der Pflanzen mit Säuren extrahiert werden können. Diese Basen sind zum Teil gefährliche Gifte, wie z. B. das Koniin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ im Fleckschierling, das Nikotin $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ in der Tabakpflanze. Andere Alkaloide haben große Bedeutung als Heilmittel. So ist das aus der Rinde verschiedener Cinchonaarten abgeschiedene Chinin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ auch heute noch das wichtigste Fiebermittel, nachdem neben ihm das künstlich aus Acetessigester, Phenylhydrazin und Methylalkohol fabrizierte Antipyrin (vergl. S. 215) sich in der Medizin eingebürgert hat. Ebenso bekannt ist die ausgedehnte medizinische Verwendung des Morphins $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, des schmerzstillenden und schlafferregenden Alkaloids, welches neben anderen Alkaloiden in den grünen Samenkapseln des Mohns sich findet.

Während man in früherer Zeit Extrakte aus den Heilmittel enthaltenden Pflanzen benutzte, ist man im Laufe des 19. Jahrhunderts dazu übergegangen, die betreffenden Alkaloide in reinem Zustand abzuscheiden, womit eine genaue Dosierung dieser Stoffe ermöglicht ist, welche meist schädliche Wirkungen ausüben, wenn sie im Übermaß genossen werden. Die technische Gewinnung dieser Alkaloide beruht auf der Extraktion der Pflanzenteile mit Salz- oder Schwefelsäure.

Man bringt entweder die erhaltenen Alkaloidsalze zur Kristallisation oder man scheidet die Basen mit Alkali aus den Salzlösungen ab und reinigt sie durch Kristallisation. Im Jahre 1898 wurden in Deutschland 3537 t Chinarinde im Werte von 2476000 Mk. eingeführt.

5. Pflanzenfarbstoffe.

Das früher aus der Krappwurzel hergestellte Alizarin wird, wie S. 207 erwähnt, bereits seit den 1870er Jahren künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlenteers fabriziert. Eine ähnliche Verdrängung des Naturprodukts durch ein synthetisches Fabrikat spielt sich zurzeit bei dem Indigo ab (vergl. S. 211). Dagegen haben unter den zahlreichen in Pflanzen vorkommenden Farbstoffen doch noch einige eine erhebliche praktische Bedeutung. Wohl am wichtigsten ist das Blauholz (Campecheholz). Der Blauholzbaum (*Haematoxylon campechianum*), dessen von Rinde und Splint befreites Holz zum Färben benutzt wird, ist in Zentralamerika einheimisch und wird auf den Antillen angebaut. Das Blauholz enthält das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$, welches sich an der Luft zu Hämatëin $C_{16}H_{12}O_6$ oxydiert. Diese Oxydation findet statt, wenn man das geraspelte Blauholz angefeuchtet in größeren Haufen unter zeitweiligem Umwenden liegen läßt. Aus dem so vorbehandelten Holz wird durch Auskochen mit Wasser die Farbstofflösung gewonnen. Übrigens kommt auch Blauholzextrakt in den Handel, welcher durch Auslaugen des frischen Holzes mit heißem Wasser in Batterien von kupfernen Kesseln und Einkochen im Vakuum hergestellt wird, also wesentlich noch Hämatoxylin enthält. Das letztere wird beim Färben mit Blauholzextrakt durch oxydierend wirkende Beizen in den Farbstoff Hämatëin umgewandelt. Man kann mit Blauholz auf Baumwolle, Wolle und Seide blaue, schwarze, braune und graue Färbungen erzielen.

Von geringerer Bedeutung sind insbesondere nach Auffindung billiger Teerfarbstoffe das Gelbholz, dem in Kuba, Domingo und Haiti wachsenden Färbermaulbeerbaum entstammend, und das Rotholz, dessen beste Sorte nach der Stadt Fernambuco in Brasilien auch Brasilienholz oder Fernambuchholz genannt wird. Zu erwähnen ist noch die unter dem Namen Quercitron in den Handel kommende gemahlene Rinde der nordamerikanischen Färbereiche (*Quercus tinctoria*); der darin neben Gerbsäure enthaltene gelbe Farbstoff, das Quercitrin zerfällt mit Säuren in Zucker und das ebenfalls gelbe Flavin (Quercetin) $C_{27}H_{18}O_{12}$. Ein brauner Farbstoff, Catechu wird durch Extraktion der ebenfalls gerbstoffhaltigen Rinden von *Areca* und *Acacia catechu* gewonnen.

Die Bedeutung dieser und zahlreicher anderer Pflanzenfarbstoffe sowie auch der in der Nopalschildlaus enthaltenenen roten Coche-

nille (diese Tiere, auf Kaktusarten gedeihend, werden in Mexiko, Algier und anderen tropischen Ländern gezüchtet und liefern beim Kochen mit Wasser das Carminrot $C_{11}H_{12}O_7$) ist durch die zahllosen, jedem Bedürfnis des Färbers gerecht werdenden Teerfarbstoffe mehr und mehr im Rückgang begriffen. Lediglich das Blauholz hat noch ein erhebliches Verwendungsgebiet, wie die folgende Tabelle erkennen läßt.

	Einfuhr Deutschlands 1898		Ausfuhr Deutschlands 1898	
	Menge	Wert	Menge	Wert
Farbholzextrakte	4160 t	3 120 000 \mathcal{M}	1179 t	931 000 \mathcal{M}
Blauholz . . .	28 339 t	3 401 000 „	7546 t	981 000 „
Gelbholz . . .	4519 t	361 000 „	510 t	46 000 „
Rotholz . . .	1828 t	256 000 „	835 t	134 000 „
Quercitron . .	1122 t	123 000 „	126 t	15 000 „
Catechu . . .	6487 t	2 076 000 „	1140 t	388 000 „

Zu den Pflanzenfarbstoffen gehört auch der Lakmusfarbstoff, welchen man, ähnlich wie Orseille (einen roten Farbstoff) durch Gärung gewisser Flechtenarten erhält. Der Lakmusfarbstoff ist blau, wird aber durch Säuren rot gefärbt; man tränkt daher Fließpapierstreifen mit blauem Lakmusfarbstoff, um feststellen zu können, ob eine Flüssigkeit sauer reagiert. Andererseits werden durch Säure rotgefärbte Lakmus-Papierstreifen durch Alkalien blau gefärbt. Zur Erkennung von Alkali in einer Flüssigkeit dient übrigens auch der Curcumafarbstoff, welcher mit Alkali rotbraun gefärbt wird.

6. Ätherische Öle.

Der Geruch der Blüten und anderer Pflanzenteile z. B. mancher Holzarten, Gräsern etc. wird durch ihren Gehalt an ätherischen Ölen bedingt. Um also für die Zwecke der Parfümerie zum Teil auch der Pharmazie diese Riechstoffe nutzbar zu machen, isoliert man die ätherischen Öle. Das fast ausnahmslos hierzu benutzte Verfahren besteht darin, die Pflanzenteile mit Wasserdampf zu destillieren. Die ätherischen Öle werden dann mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, in einem Kühler verdichtet und von dem Wasser durch Abheben getrennt. Vielfach geschieht diese Wasserdampfdestillation in primitiven Anlagen dort, wo die betreffenden Pflanzen wachsen, also oft in südlichen Ländern. Denn teils sind die Transportkosten zu groß, teils erfordert die Erhaltung des feinen Blütenduftes die Destillation möglichst sofort nach dem Pflücken der Blüten. Aber Hölzer, Samen und dergleichen werden doch vielfach in die Industrieländer transportiert und so konnte sich z. B. in und bei Leipzig eine blühende Industrie entwickeln, welche nicht nur ätherische Öle zum Zweck der weiteren

Veredelung importiert, sondern auch Fenchel, Anis, Kümmel und ähnliche Samen, sowie Zedernholz, Sandelholz und dergleichen behufs

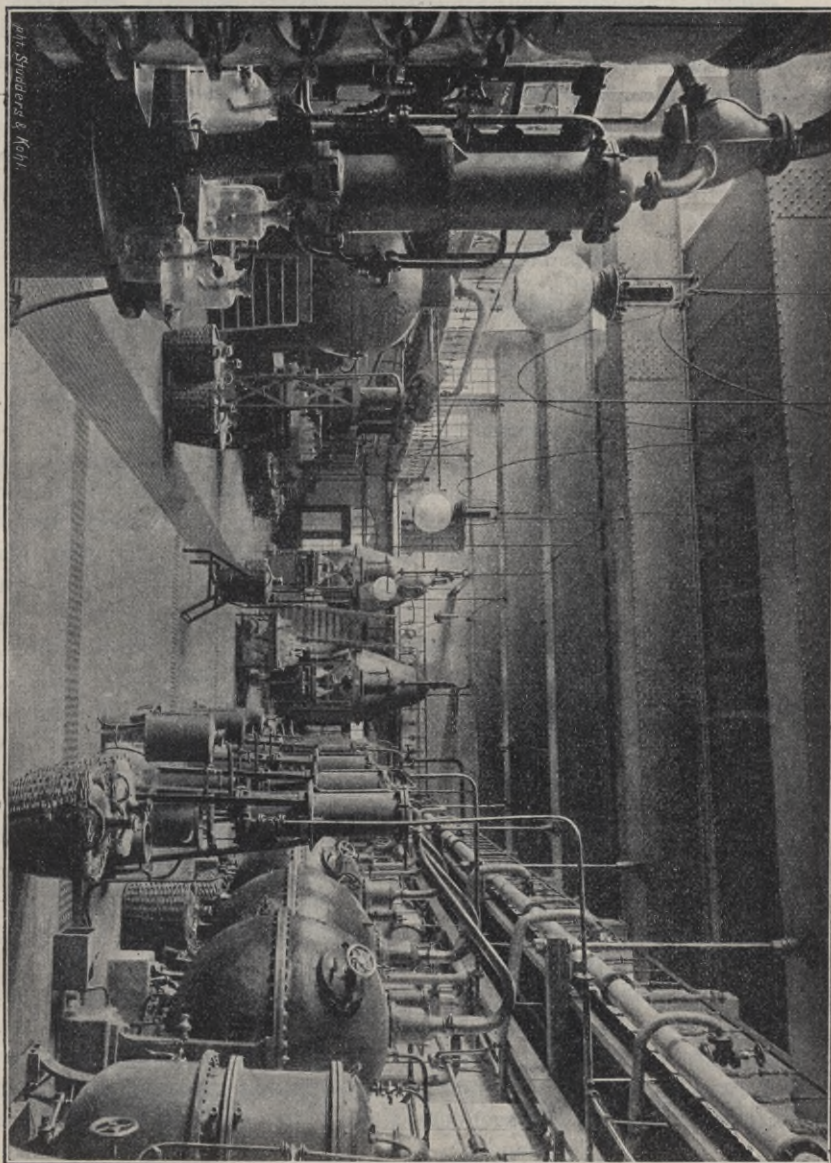


Fig. 97. Anlage der Firma Schimmel u. Co. in Miltitz bei Leipzig zur Gewinnung ätherischer Öle.

Abscheidung der ätherischen Öle mit Wasserdampf destilliert. Die Abbildung zeigt die modernen diesem Zweck dienenden Apparate der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig, welche übrigens auch

Rosen und andere Blüten in nächster Nähe ihrer Betriebsstätte anbaut und unmittelbar nach der Ernte verarbeitet.

Einige besonders wichtige Beispiele mögen die Art und Weise veranschaulichen, wie ätherische Öle aus den Pflanzen gewonnen und je nach ihrer chemischen Zusammensetzung verarbeitet werden. Was die letztere anlangt, so sei vorausgeschickt, daß insbesondere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$, die sogenannten Terpene (denen sich die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ anschließen) und sauerstoffhaltige den Terpenen verwandte Körper,

darunter der Campher $C_{10}H_{16}O$
das Terpeneol $C_{10}H_{17}OH$,

außerdem aber auch Benzolabkömmlinge verschiedener Art in den ätherischen Ölen vorkommen. Die Zusammensetzung der letzteren ist also eine recht mannigfaltige und bedingt die vielseitige Verwendung derselben als Riechstoffe, in der Medizin und in der Firnisindustrie.

Das wichtigste ätherische Öl dürfte das Terpentinöl sein. Es entstammt dem unter dem Namen Terpentin bekannten Balsam, welcher sich in Fichten, Kiefern und anderen Nadelhölzern in reichlicher Menge findet und ausfließt, wenn man Einschnitte in die Rinde dieser Bäume macht. Mit Wasserdampf destilliert, liefert das Terpentin als flüchtiges ätherisches Öl, das Terpentinöl, während in der Blase ein in der Kälte erstarrendes Harz, das Kolophonium hinterbleibt. In manchen Gegenden z. B. in Schweden und in Rußland ist es üblich, die Wurzeln der Kiefern usw. trocken zu destillieren; das Destillat, welches ein durch die Produkte der trockenen Destillation des Holzes verunreinigtes Terpentinöl ist, wird als Kienöl bezeichnet. Das Terpentinöl, dessen Hauptbestandteil ein als Pinen benanntes Terpen $C_{10}H_{16}$ ist, hat bekanntlich einen charakteristischen harzigen Geruch und ein starkes Lösungsvermögen für Harze und dergl. Es wird daher zur Herstellung von Firnissen benutzt. Die wichtigsten Handelsorten sind das amerikanische (Savannah) und das französische Terpentinöl; die Einfuhr amerikanischen Terpentinöls nach London, Hamburg und Antwerpen betrug 1897 rund 40 000 t.

In bedeutender Menge werden die ätherischen Öle gewonnen, welche sich in den Schalen der Früchte der Citrusarten (Apfelsine, Citrone, Bergamotte, Pomeranze usw.) finden. Das Land, welches diese Früchte und die daraus hergestellten „Essenzen“ in gewaltigem Umfang produziert, ist Italien, insbesondere Sizilien und die ihm benachbarten südlichen Teile des Festlandes. Für das Jahr 1896 berechnete sich

die Gesamtproduktion an Früchten auf 3 337 443 000 Stück	
davon wurden exportiert	1 897 888 000 „
so daß für den italienischen Konsum	
einschließlich der Essenzenfabrikation	1 439 555 000 „

verfügbar waren. Die Essenzen werden in diesem Fall durch Auspressen der Fruchtschalen gewonnen. Der Export an Messinaer und Kalabreser Essenzen erreichte im Jahre 1902 sein Maximum mit 1 085 497 kg im Wert von 15 196 958 Lire. Die hierhin gehörigen Öle, das Citronenöl, Bergamottöl usw. enthalten außer Terpenen $C_{10}H_{16}$ sauerstoffhaltige Substanzen von charakteristischem Wohlgeruch.

Besondere Wichtigkeit besitzt ferner noch das ätherische Öl des Campherbaums, dessen wichtigste Produktionsstätte die Insel Formosa und andere japanische Inseln, sowie das südliche China sind. Der feste Campher findet sich in älteren Campherbäumen zum Teil auskristallisiert, der Hauptsache nach aber in dem ätherischen Öl gelöst vor, welches die ganze Pflanze durchdringt. Die Abbildung zeigt das primitive Verfahren, wie in einer aus Lehm geformten Retorte *d* das

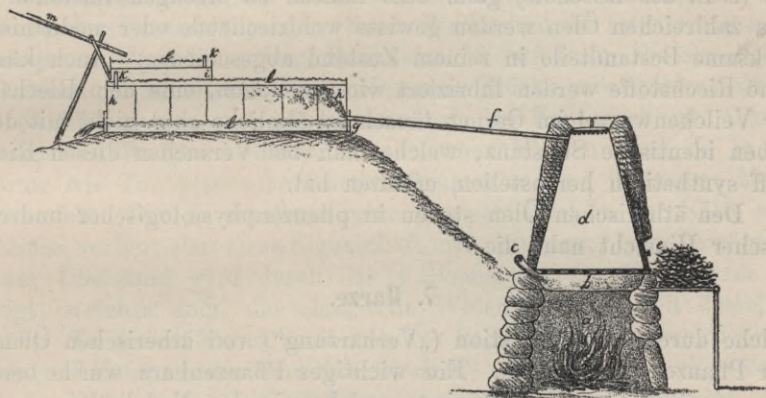


Fig. 98. Camphergewinnung in Japan.

campherhaltige Holz mit Wasser erhitzt wird, welches durch das Rohr *c* in den Kessel *b* gefüllt wird; die Campher und Campheröl enthaltenden Dämpfe kondensieren sich, durch das Bambusrohr *f* abgeführt, in einer flachen mit Wasser gekühlten Vorlage. Als Heizmaterial dient das von seinem Camphergehalt befreite Holz.

In der in Kammern geteilten Vorlage kondensiert sich teils Campher, welcher abgepreßt und gereinigt wird, teils Campheröl. Aus dem letzteren scheiden sich in der Kälte oder bei der fraktionierten Destillation weitere Mengen Campher ab. Bei der letzteren Operation wird das Campheröl außerdem in das niedriger als Campher siedende „weiße“ und das höher siedende Safrol und Eugenol enthaltende „schwarze“ Campheröl zerlegt. Das Campheröl dient in Japan den armen Leuten als Brennöl für die Lampen, als Lösungsmittel für Harze in der Lackfabrikation und zur Ruß- bzw. Tuschefabrikation. In Europa wird es auch als billiges Parfüm der Seife zugesetzt.

Es ist nicht möglich an dieser Stelle eingehender auf die vielseitige Fabrikation der ätherischen Öle und der aus ihnen in reinem Zustand isolierten Bestandteile — hierfür ist der Campher ein besonders wichtiges Beispiel — einzugehen. Es möge daher nur noch kurz die für diese Industrie in den letzten Jahren charakteristische Arbeitsrichtung charakterisiert werden. Nachdem die Chemie die einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle in mühevoller Arbeit mehr und mehr zu unterscheiden gelernt hat, hat die Industrie der ätherischen Öle zunächst einen langen siegreichen Kampf gegen die früher zahllosen Verfälschungen der ätherischen Öle geführt. Sodann hat man die Zusammensetzung mancher schwer in größeren Mengen zu beschaffenden Öle so genau festgestellt, daß man durch Mischen der aus anderen billigen Ölen isolierten Einzelbestandteile den Geruch des betreffenden Öls (z. B. des Rosenöls) ganz oder nahezu zu erzeugen imstande ist. Aus zahlreichen Ölen werden gewisse wohlriechende oder medizinische wirksame Bestandteile in reinem Zustand abgeschieden. Auch künstliche Riechstoffe werden fabriziert wie das Jonon, eine dem Riechstoff der Veilchenwurzel im Geruch täuschend ähnliche aber nicht mit demselben identische Substanz, welche man bei Versuchen diesen Riechstoff synthetisch herzustellen, erhalten hat.

Den ätherischen Ölen stehen in pflanzenphysiologischer und chemischer Hinsicht nahe die

7. Harze.

welche durch Polymerisation („Verharzung“) von ätherischen Ölen in den Pflanzen sich bilden. Ein wichtiges Pflanzenharz wurde bereits oben erwähnt, das Kolophonium, welches in den Nadelhölzern neben Terpentinöl vorkommt. Solche in ätherischem Öl gelöste Harze (es gehört dahin auch der Perubalsam) bezeichnet man als Weichharze im Gegensatz zu den Hartharzen (Kopal, Dammarharz, Mastix, Schellack, Benzoë usw.). Die Harze dienen zur Herstellung von Lackfirnissen und von Siegelack. In großem Umfang werden ferner Harze insbesondere das Kolophonium trocken destilliert. Das Destillat, die sog. Harzessenz wird in Fraktionen von verschiedenem Siedepunkt zerlegt, welche u. a. als Terpentinölersatz dienen.

Zu den Harzen gehören auch Kautschuk und Guttapercha, die für die Elektrotechnik so wertvollen Isoliermaterialien. Der Kautschuk, ein polymerisiertes Terpen ($C_{10}H_{16}$)_n bildet sich aus dem Milchsaff einer Reihe von zur Familie der Apocynaceen, Moraceen und Euphorbiaceen gehörigen Bäumen, welche sich in Zentral- und Südamerika, in fast ganz Afrika, Vorder- und Hinterindien, dem nördlichen Australien und auf den Inseln des indischen Ozeans finden. Die wichtigsten Produktionsgebiete sind Südamerika und Ostindien. Für Deutschland scheint Ostafrika in dieser Hinsicht wertvoll zu werden. Zur Gewinnung

des Milchsafte werden die Stämme der Kautschuk liefernden Bäume angebohrt. Der Saft sammelt sich in angeklebten Tonkapseln, aus welchen er in größere Sammelgefäße gegossen wird. Durch einen Polymerisierungsprozeß entsteht aus diesem Saft der Rohkautschuk. Man verfährt dabei auf verschiedene Weise. Die besten Produkte (Paragummi) erhält man, indem man den Saft in dünnen Schichten auf Tongefäße, Flaschen u. dergl. aufträgt; nach dem Eintrocknen bringt man in gleicher Weise weitere Schichten zur Ablagerung und entfernt endlich durch Aufschneiden das zähe Produkt von der Unterlage. Auch durch Eintrocknen des Safts in flachen Gefäßen oder durch Stehenlassen desselben auf Wasser erhält man gute Ware. Dagegen ist der aus Afrika kommende, am Baum oder unter ihm auf Rindenstücken getrocknete Kautschuk minderwertig.

Die Verarbeitung des Rohkautschuks bezweckt zunächst die Entfernung der Verunreinigungen (Sand, Rinde) und die Gewinnung eines homogenen Produkts. Der Rohkautschuk wird in Wasser gelegt und durch ein feucht gehaltenes Messer in Stücke zerschnitten, welche um so kleiner sein müssen, je unreiner der Kautschuk ist. Durch Kneten und Walzen zwischen zwei warmen Walzen wird die in der Wärme wie Ton plastische Kautschukmasse in eine homogene Masse verwandelt. Der so erhaltene reine Kautschuk ist in der Kälte sehr elastisch, verliert aber diese Eigenschaft mehr und mehr beim Erwärmen. Dieser Übelstand wird durch das Vulkanisieren des Kautschuks beseitigt, welches auch die chemische Widerstandsfähigkeit desselben erhöht. Zu diesem Zweck setzt man vor Beendigung des beschriebenen Walz- und Knetprozesses dem Kautschuk 12—24 % Schwefel zu, welcher mit dem Kautschuk zu einer homogenen Masse verarbeitet wird. Die gewalzten schwefelhaltigen Kautschuktafeln, Bänder u. dergl. werden sodann in geräumigen Kesseln auf 110—140° erhitzt, womit die Vulkanisation beendet ist. Ein anderes jedoch nur auf dünne Bänder u. dergl. anwendbares Verfahren der Vulkanisation benutzt statt Schwefel den Chlorschwefel; man taucht dabei die vulkanisierenden Gegenstände in eine Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff ein.

Die Guttapercha, welche ebenfalls ein polymeres Terpen ($C_{10}H_{16}$)_n ist, entstammt dem Milchsafte einiger in Malakka und Niederländisch Indien heimischen zur Familie der Sapotaceen gehörenden Bäume und wird ähnlich wie Kautschuk gewonnen. Sie wird in Berührung mit heißem Wasser durch Zerkleinern, Waschen, Kneten und Walzen gereinigt und auch in ähnlicher Weise vulkanisiert.

Bemerkenswert ist noch, daß Kautschuk und Guttapercha durch allerlei mineralische Beimengungen, die man ähnlich dem Schwefel beim Kneten zusetzt, beschwert werden. So wird roter Gummi durch Zusatz von Schwefelantimon hergestellt; auch andere

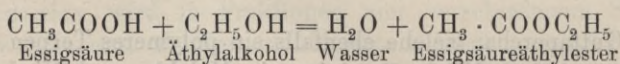
Farbstoffe, Gips, Kreide u. dergl. werden soweit zugesetzt, als der Verwendungszweck des Fabrikats es erlaubt. Auch kommen Kautschuk-Surrogate, die sog. Faktis in den Handel, welche z. B. durch Einwirkung von Chlorschwefel auf trocknende Öle (Leinöl u. dergl.) erhalten werden.

Wenn man die große Bedeutung des Kautschuks und der Gutta-percha und die Schwierigkeiten beim Einkauf dieser kostspieligen Rohstoffe berücksichtigt, so kann man nur wünschen, daß es bald gelingt aus geeigneten ätherischen Ölen polymere Terpene von kautschukähnlichen Eigenschaften herzustellen. Die Erreichung dieses Zieles erscheint aussichtsvoll, sobald erst ein genaues Studium die Entstehungsweise der Milchsäfte aufgeklärt haben wird, aus welchen Kautschuk und Gutta-percha entstehen.

Zu erwähnen sind an dieser Stelle noch fossile pflanzliche Harze. So ist der an der preußischen Ostseeküste vorkommende Bernstein das Harz vorweltlicher Coniferen. Reich an fossilen Harzen (Bitumen) sind die Braunkohlenlager. Die Möglichkeit der Brikettierung der getrockneten Braunkohlen beruht auf diesem Harzgehalt (vergl. S. 136).

8. Pflanzliche Fette und Wachsarten.

Als letzte technisch sehr wichtige Klasse von pflanzlichen Rohstoffen werden die pflanzlichen Fette (und die ihnen verwandten Wachsarten) aus dem Grunde besprochen, weil ihnen chemisch außerordentlich nahe stehen die im unmittelbaren Anschluß zu besprechenden tierischen Fette. Die pflanzlichen Fette sind ähnlich der Stärke Reservestoffe der Pflanzen, und sie werden deshalb überwiegend in den Früchten abgelagert. Sie sind Ester von Fettsäuren, d. h. man kann sie sich entstanden denken (und sie künstlich herstellen) aus einem Gemenge von Fettsäuren und Alkoholarten durch Wasserabspaltung. Dieser Vorgang kann für das einfache Beispiel der Essigsäure und des Äthylalkohols durch die Formel



dargestellt werden. Indes gehören nicht alle Ester zu den Fetten. Vielmehr sind die Fette Ester von hochmolekularen Fettsäuren (also Homologen der Essigsäure sowie auch ungesättigte Fettsäuren mit hoher Anzahl von Kohlenstoffatomen). Äußerlich unterscheidet man feste Pflanzenfette und flüssige Pflanzenfette (fette Öle). Es hängt damit die verschiedene chemische Zusammensetzung der Pflanzenfette zusammen. Dieselben leiten sich nämlich von folgenden Generatoren ab:

1. von gesättigten Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$, d. h. Homologen der Essigsäure; die wichtigsten dieser Säuren sind die feste Palmitinsäure $C_{16} H_{32} O_2$, bei 62° schmelzend,

die feste Stearinsäure $C_{18} H_{36} O_2$, bei 69° schmelzend,

2. von ungesättigten Fettsäuren

$C_n H_{2n-2} O_2$, welche also eine sogenannte doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome enthalten; die wichtigste dieser Säuren ist die flüssige Ölsäure $C_{18} H_{34} O_2$, neben der noch die flüssige Erucasäure $C_{22} H_{42} O_2$ zu nennen ist.

Ihnen schließen sich als noch stärker ungesättigte Säuren an:

die Leinölsäure $C_{18} H_{32} O_2$,
die Linolensäure $C_{18} H_{30} O_2$.

Was die Alkohole anlangt, die mit diesen Säuren zu Fetten zusammenzutreten, so sind dieses

1. einwertige (d. h. eine Hydroxylgruppe enthaltende) hochmolekulare Alkohole, also Homologe des Äthylalkohols. Diese Alkohole z. B. der Cetylalkohol $C_{16} H_{33} OH$, bilden mit den Säuren die festen Wachse.
2. der dreiwertige Alkohol Glycerin, welcher sich, wie die umstehende Formel zeigt, mit 3 Molekülen Fettsäure zu einem Ester vereinigt:

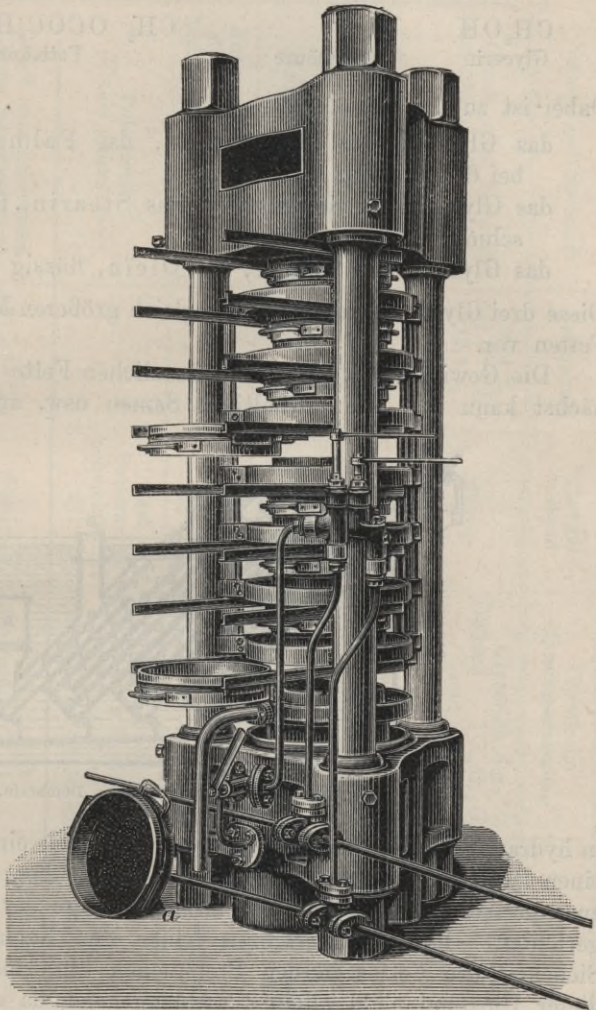
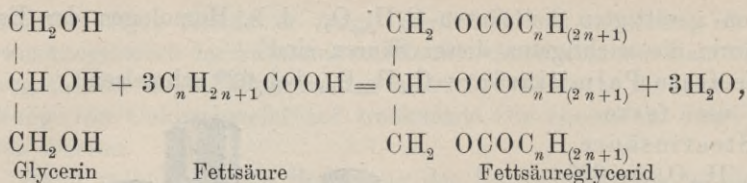


Fig. 99. Ringpresse nach Brinck und Hübner.



Dabei ist zu bemerken, daß

das Glycerid der Palmitinsäure, das Palmitin, fest ist und bei 60° schmilzt,

das Glycerid der Stearinsäure, das Stearin, fest ist und bei 63° schmilzt,

das Glycerid der Ölsäure, das Olein, flüssig ist.

Diese drei Glyceride kommen in ungleich größeren Mengen in tierischen Fetten vor.

Die Gewinnungsweisen der pflanzlichen Fette sind folgende. Zunächst kann man die fetthaltigen Samen usw. auspressen und zwar

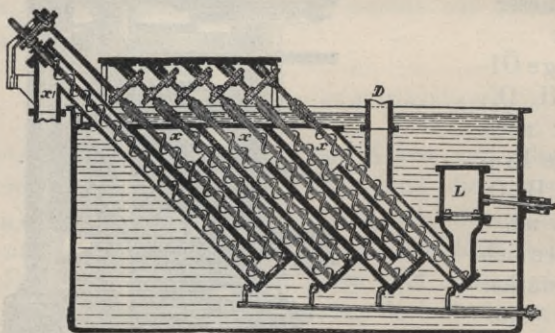


Fig. 100. Extraktionsapparat von Dombain.

in hydraulischen Pressen (Fig. 99), welche mittels eingepumpten Wassers einen Druck bis gegen 300 Atmosphären ausüben. Sofern feste Fette auszupressen sind, werden die einzelnen Ringe der Presse heizbar eingerichtet. Diese Preßverfahren haben den Nachteil, daß etwa ein Siebentel des Fettes in den Preßkuchen hinterbleibt. Immerhin ist dieser Umstand nicht allein ausschlaggebend, da die außer Fett auch viel Eiweiß enthaltenden Preßkuchen ein vorzügliches Futtermittel sind und die gepreßten Fette und Öle nicht den Geschmack der Extraktionsmittel annehmen. Die Extraktionsverfahren beruhen auf der Löslichkeit der Fette in kaltem Schwefelkohlenstoff bezw. in warmem Petroläther; an Stelle des letzteren kommt auch das neuerdings so billige Benzol in Betracht. Ein von Dombain konstruierter Apparat zur Extraktion mit Schwefelkohlenstoff besteht aus einem System von Zylindern, in welchen Schwefelkohlenstoff unten eintritt und dem

Namen und Herkunft	Fettgehalt	Aggregatzustand	Chemische Zusammensetzung	Verwendungsgebiet
<i>Oliven- oder Baumöl</i> (aus Oliven, olea europaea)	56,4% der Früchte 12,2% der Samen	flüssig	Glyceride der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und der Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$	I ^a zu Speisezwecken; andere Sorten zum Schmieren, zur Seifenfabrikation, für pharmazeutische Zwecke, Turbischrotfärberei, Wollspicken.
<i>Rübol</i> aus den Brassia- arten: Rübsen, Raps etc.	33—43%	flüssig	Glycerid der Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$	als Brenn- und Schmieröl, seltener zur Seifenfabrikation.
<i>Erdnußöl</i> (Arachis hypogaea)	38—42%	flüssig		I ^a zu Speisezwecken (Versehnit von Olivenöl), andere Sorten zum Brennen, Schmieren etc.
<i>Kokosnußöl</i> (aus Copra, d. h. den Kernen der Nüsse von <i>Cocos nucifera</i>)	bis 68%	fest Schmelzpunkt 22°		Seifenfabrikation, Speisezwecke.
<i>Palmkernöl</i> (<i>Elaeis guineensis</i>)		fest butterartig Schmelzpunkt 27°	(Glyceride der Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und homologer gesättigter Fettsäuren	desgl.
<i>Leinöl</i> (aus Leinsamen, Linum usitatissimum)	31—35%	flüssig	(Glyceride der Linolensäure $C_{18}H_{32}O_2$ Leinölsäure $C_{18}H_{30}O_2$	Firnissfabrikation, Schmierseifenfabrikation, Speisezwecke.
<i>Baumwollsamensöl</i> (<i>Cottonöl</i>)	20—24%	flüssig	(Glyceride der Linolensäure $C_{18}H_{32}O_2$ Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	I ^a zu Speisezwecken; zur Seifen- fabrikation; als Brennöl.
<i>Hanföl</i>	31—34%	flüssig	Glyceride der Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	Firniss- und Seifenfabrikation, als Brennöl.

trocknende
Ölenicht
trocknende
Öle

bei D zugeführten ölhaltigen Produkt entgegenströmt. Transport-schnecken befördern das Produkt vom einen bis zum anderen Ende des nach dem Prinzip des Gegenstroms arbeitenden Systems. Bei x_1 tritt das extrahierte Produkt aus, während der fetthaltige Schwefelkohlenstoff in L filtriert wird und den Apparat verläßt. Der Schwefelkohlenstoff wird in Destillationsblasen abdestilliert und von neuem zur Extraktion benutzt.

Bei den mit warmem Petroläther arbeitenden Extraktionsapparaten wird das Lösungsmittel in einem Kessel zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe durchdringen das zu extrahierende Produkt, kondensieren sich in einem Kühler und fließen durch den Behälter, welcher die zu extrahierende Masse enthält, zu dem Kessel zurück. In letzterem sammelt sich also alles Fett an und wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels in natura erhalten. Es wird also in diesem Falle alles Fett gewonnen, aber nicht in dem für Speisezwecke wünschenswerten Reinheitsgrad. Es ist zu bemerken, daß die nach dem Preßverfahren erhaltenen Preßkuchen vielfach nachher noch extrahiert werden.

Die wichtigsten pflanzlichen Fette sind in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellt (S. 297).

Die Unterscheidung der trocknenden von den nicht trocknenden Ölen beruht auf der Tatsache, daß die trocknenden, zur Herstellung von Firnis brauchbaren Öle an der Luft eintrocknen und somit, mit Mineralfarben gemischt, auf Holz u. dergl. einen harten Anstrich herzustellen erlauben. In chemischer Hinsicht ist zu bemerken, daß die nicht trocknenden pflanzlichen Fette Glyceride gesättigter oder nur schwach ungesättigter Fettsäuren enthalten; dagegen bestehen die trocknenden Öle wesentlich aus Glyceriden der stark ungesättigten Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, welche an der Luft Sauerstoff aufnimmt. Hierauf beruht das Trocknen dieser Öle. Der Vorgang des Trocknens wird daher beschleunigt, wenn man Salze zusetzt, welche als Sauerstoffüberträger wirken. Als ein derartiges „Sikkativ“ hat sich insbesondere das borsäure Mangan eingebürgert. Ein geringer Zusatz dieses Salzes genügt, um mit Leinöl einen schnell trocknenden und dabei hellen Firnis zu liefern.

B. Die tierischen Rohstoffe.

1. Tierische Fette.

Die quantitativ wichtigsten tierischen Rohstoffe der chemischen Industrie dürften die tierischen Fette sein, welche an erster Stelle im unmittelbaren Anschluß an die pflanzlichen Fette abgehandelt werden, weil sie größtenteils den gleichen Verwendungszwecken dienen. Die wichtigsten tierischen Fette sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten:

Namen und Herkunft	Aggregatzustand	Bestandteile	Verwendungsgebiet.
Hammeltalg Rindertalg Schweineschmalz Gänsefett	fest	Glyceride der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und (untergeordnet) Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	Seifen- und Kerzen- fabrikation; Schmiermittel.
Knochenöl	flüssig	überwiegend Ölsäureglycerid	Schmieren, Leder- einfetten, Seifen- fabrikation.
Walfischtran Haifisch „ Robben „ Leber „	flüssig	Glyceride der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ Asellinsäure $C_{17}H_{32}O_2$ Jekorinsäure $C_{18}H_{30}O_2$ und anderer Säuren.	Ledereinfetten, Schmieren, Seifenfabrikation. medizinische Zwecke.
Wollfett (aus Schafwolle)	salbenartig	1) fettsaure Kalisalze 2) Fettsäureester des Cholesterins $C_{27}H_{45}OH$ und ähnlicher hochmo- lekularer Alkohole.	medizinische und kosmetische Zwecke.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, nimmt eine Sonderstellung unter den Fetten das Wollfett der Schafe ein; diese wird im folgenden noch schärfer hervortreten.

Die Gewinnung der Fette aus den tierischen Rohstoffen ist ebenfalls eine sehr verschiedenartige. Die festen im Talg enthaltenen Fette müssen durch Ausschmelzen gewonnen werden. Wenn diese Operation, wie von alters her üblich, auf freiem Feuer vorgenommen wird, so bilden sich infolge der Überhitzung übelriechende Gase in solcher Menge, daß man dieselben bei größeren Anlagen unschädlich machen muß. Die Abbildung zeigt einen von Vohl konstruierten Schmelzkessel, bei welchem die übelriechenden Gase teils durch Schwefelsäure absorbiert, teils verbrannt werden.

Der Rohtalg wird durch die Türe *T* in den Kessel gefüllt und darin geschmolzen. Dabei entsteht flüssiges Fett, welches durch Hahn *b*, und saures Wasser, welches durch Hahn *a* abgelassen wird; die Griefen bleiben auf dem gelochten Boden *dd* liegen. Die Gase passieren die geteerte Holzvorlage *D*. Während das hier kondensierte Wasser durch *K* abfließt, gehen die Gase zunächst durch den Bleitrichter *R*, welcher mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält und dann durch *F* zur Feuerung, wo sie verbrannt werden.

Zweckmäßiger ist es, das Ausschmelzen des Talgs in Apparaten vorzunehmen, welche mit gespanntem Wasserdampf beheizt werden; dieses Verfahren, welches die Über-

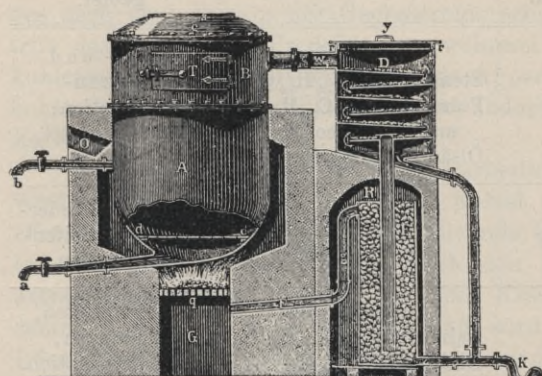


Fig. 101. Kessel zum Ausschmelzen des Talgs nach Vohl.

hitzung des Talgs ausschließt, ist in den Großbetrieben, wie sie sich namentlich in Amerika finden, üblich. Der ausgeschmolzene Talg wird durch Umschmelzen mit Wasser oder auch verdünnter Schwefelsäure geläutert.

Das Knochenöl wird durch Extraktion der

Knochen mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff gewonnen, wie dies oben für pflanzliche Fette beschrieben wurde.

Eine eigenartige Fabrikation ist die

Gewinnung der Fette aus der Schafwolle.

Die rohe Wolle enthält 20–28% Wollfett. Doch unterscheidet sich dieses Wollfett in mehrfacher Hinsicht von den bisher besprochenen Fetten. Es sind hier nicht Fettsäureester von Alkoholen $C_nH_{2n+1}(OH)$ der Fettreihe, sondern Fettsäureester des Cholesterins $C_{27}H_{45}OH$, eines eigentümlichen, auch in der menschlichen Galle vorkommenden Alkohols, die Hauptbestandteile des eigentlichen Fetts. Da diese Cholesterinester schwer verseifbar sind, also nicht ranzig werden und da sie von der Haut leicht absorbiert werden, so hat das aus dem Wollschweiß fabrizierte Lanolin für medizinische und kosmetische Zwecke schnell Bedeutung erlangt, nachdem die großen technischen Schwierigkeiten überwunden wurden, welche der Gewinnung des Fetts aus der Schafwolle entgegenstanden. Diese Schwierigkeiten beruhen darauf, daß die Schafwolle nicht nur die genannten Fette, sondern auch Kalisalze von Fettsäuren, also seifenartige Körper enthält. Da Seife mit Fetten und Ölen Emulsionen bildet, so benutzt man diese Eigenschaft, um die Wolle zu entfetten und gleichzeitig die wertvollen Begleiter der Wolle zu gewinnen. Um aber alles Wollfett zu emulgieren, dazu genügt die Menge der in der Wolle enthaltenen Kalisalze nicht, man muß noch Seifenlauge zusetzen, um dies zu erzielen. Die auf solche Art durch Einweichen der rohen Wolle mit Seifenlösung in der Waschmaschine (Leviathan) gewonnenen Emulsionen können nach zwei verschiedenen Verfahren weiter verarbeitet werden.

1. Bei der Herstellung des Lanolins versetzt man die verdünnte Emulsion mit Schwefelsäure. Die Seife wird dadurch unter Abscheidung der freien Fettsäuren zerlegt und mit dieser scheidet sich auch das Wollfett aus. Man wird also auf diese Weise die großen Wassermengen los, die zur Herstellung der Emulsionen nötig waren, und erhält nun durch abermaliges Emulgieren der Ausscheidungen mit Kalilauge oder Pottasche eine konzentrierte, aus fettsaurem Kali (Kaliseife) und Lanolin bestehende Emulsion, welche zentrifugiert werden kann. Dabei wird das spezifisch leichte Lanolin als rahmartige Masse ausgeschleudert, welche auf der spezifisch schweren Seifenlösung schwimmt. Dieses Rohlanolin wird noch mit Wasser gewaschen, enthält aber trotzdem noch Seifenlösung. Um das Lanolin von diesen Kalisalzen ganz zu befreien, versetzt man mit Chlorcalciumlösung. Dadurch werden neben Chlorkalium wasserunlösliche Kalksalze der Fettsäuren (Kalkseifen) gebildet. Das Gemenge dieser Kalkseifen mit Lanolin wird nunmehr extrahiert und zwar mit siedendem Aceton. Beim Abdestillieren dieses Lösungsmittels hinterbleiben dann die reinen, das Wollfett bildenden Cholesterinester, welche durch Einkneten von ca. 25% Wasser in die Salbenform gebracht werden, die als Lanolin bekannt ist. Die bei dem Zentrifugieren abfallenden Seifenlösungen dienen zum Auswaschen von Rohwolle.

2. In abweichender Weise erfolgt die Fabrikation der sog. Adeps lanae. Die von Sand und Fasern befreiten Emulsionen der Wolle werden mit Chlorcalciumlösung versetzt. Dabei fällt ein als „Suinter“ bezeichnetes Gemenge von fettsaurem Kalk und Cholesterinestern. Dieses Gemenge wird nun nicht direkt extrahiert, sondern mit Wasser geschlämmt. Die schweren Kalksalze bleiben zurück, während das leichte Wollfett weggespült und den Waschwässern durch Ausschütteln mit Benzin oder anderen Lösungsmitteln entzogen sind.

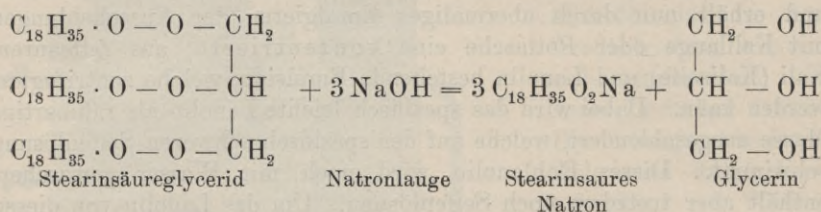
Umwandlungsprodukte der Fette.

1. Verseifung der Fette; Seifen; freie Fettsäuren, Glycerin.

a. Seifenfabrikation.

Was die chemischen Umwandlungsprodukte der Fette anlangt, so ist in erster Linie der wichtige Vorgang der Verseifung zu besprechen. Bekanntlich kann man sich die Fette als Ester aus einem Alkohol und einer Fettsäure unter Abspaltung von Wasser entstanden denken. Umgekehrt zerfällt das Fett bei der Verseifung in die genannten Generatoren nämlich Fettsäure bzw. fettsaures Salz und Alkohol. Dieser Alkohol ist, da die meisten Fette Glycerinester sind, in der Regel Glycerin. Der Verseifungsprozeß bezweckt entweder die Darstellung der fettsauren Alkalisalze (Seifen) oder die Darstellung

fester Fettsäuren (Stearinsäure). In beiden Fällen leitet man die Operation wenn irgend möglich so, daß das als Nebenprodukt bei der Verseifung entstehende Glycerin auch in reinem Zustand abgetrennt wird. Der chemische Vorgang bei der Verseifung ist beispielsweise bei der Herstellung einer Natronseife folgender:



Die Seife war schon im Altertum bekannt und scheint zuerst in dem heutigen Deutschland und Frankreich hergestellt worden zu sein. Die deutsche Seife war, mit Buchenasche bereitet, wesentlich Kaliseife (Schmierseife), die gallische, mit Seepflanzenasche bereitet, wesentlich harte Natronseife. Die Seifenindustrie, jahrhundertlang eine Hausindustrie, ist nach der wissenschaftlichen Aufklärung des Verseifungsprozesses durch Chevreul, nach Ersatz der teuren Pflanzenaschen durch die billige Leblancsoda und das in den Sodafabriken hergestellte Ätznatron, in die Reihe der großindustriellen Betriebe eingetreten; ihre Entwicklung ist auch durch die Einfuhr billiger tropischer Fette, wie Kokosnußöl, Palmkernöl und Baumwollsamensöl günstig beeinflußt worden.

Die Kalisalze der Fettsäuren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an. Man kann sie also nicht als harte feste Seife, sondern nur als Schmierseife in den Handel bringen; in besonders hohem Grade zieht das ölsaure Kali (man vergleiche die Tabellen über die Zusammensetzung der Fette auf S. 297 und 299) Wasser an, gibt also eine wasserreichere Schmierseife als Palmitinsäure und Stearinsäure. Die Natronsalze der Fettsäuren nehmen dagegen nur wenig Wasser auf, sie sind also zur Herstellung der festen Seifen geeignet.

Die Fabrikation der Natronseifen erfolgt in der Art, daß Talg, Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, für schlechtere Säuren auch Knochenfett mit Natronlauge in offenen, eisernen Kesseln gekocht werden; auch die bei der Stearinsäurefabrikation abfallende Ölsäure wird zur Seifenfabrikation benutzt, in dem Fall ist statt Natronlauge die Verwendung von Soda ausreichend. Bei der Verseifung wird übrigens oft Kolophonium zugesetzt. Beim Kochen der Fette mit der Lauge werden die ersteren zunächst emulgiert, dann nach Zusatz weiterer Lauge („Feuerlauge“) verseift. Mit dem Zusatz von Lauge und dem Sieden wird fortgefahren, bis die Masse im Wasser klar löslich ist. Ist dies erreicht, so hat man den Seifenleim, welcher sich zu Fäden

ausziehen läßt und beim Erkalten fest wird. In diesem Zeitpunkt wirft man Kochsalz in den Kessel; nachdem dieses in Lösung gegangen ist, besteht die Masse aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen Kochsalzlösung, der „Unterlauge“, welche auch das Glycerin enthält und bei hohen Glycerinpreisen auf Glycerin verarbeitet werden kann, und der darauf schwimmenden schaumigen Seife. Letztere wird nach dem Abziehen der Unterlauge unter Umständen nach Zusatz von etwas Wasser ein zweites Mal ausgesalzen und alsdann noch längere Zeit auf „Kern“ eingekocht. Dabei scheidet sich der Rest der Unterlauge ab und die in Kühlkästen abgeschöpfte Seife hat nach dem Erstarren (3—10 Tage) die übliche Härte. Man erhöht aber oft den geringen Wassergehalt dieser Kernseife, indem man z. B. nach dem Kochen auf Kern im Kessel noch Wasser einrührt (geschliffene Seife) oder diese Operation nach dem Ausschöpfen, also unmittelbar vor dem Erstarren vornimmt (gefüllte Seifen). Der erstarrte Seifenblock wird durch Stahldrähte in Platten und Riegel zerschnitten.

Sehr viel einfacher gestaltet sich die Seifenfabrikation bei Verwendung von Kokosnußöl als Rohmaterial. Dieses Öl wird schon durch kalte oder schwach erwärmte Natronlauge verseift. Die gebildete Seife läßt sich nicht aussalzen, es entsteht also die sog. Leimseife (erstarrter Seifenleim), welche neben der eigentlichen Natronseife das ganze aus der Natronlauge stammende Wasser, sowie das gebildete Glycerin, enthält. Das Verfahren wird noch dadurch billiger, daß man dem Kokosnußöl andere Fette (Talg, Knochenfett) in gewisser Menge zusetzen und auch diese kalt mit verseifen kann. Man erhält aus Kokosnußöl 200—250 Teile Seife, während nur 103 Teile wirkliche Seife (fettsaures Natron) entstehen können und 100 Teile der sonstigen Fette nur 135—145 Teile Kernseife (mit 25—30 % Wasser) ergeben. Übrigens wird aber solche Leimseife nun oft auch noch „gefüllt“ z. B. durch Beimengung von Wasserglaslösung, Borax, Talg, Soda. Ausbeuten bis zu 500 % kommen vor, sind aber selbstverständlich nicht als erlaubt zu bezeichnen.

Die Schmierseifen werden durch Verseifung von Leinöl, Hanföl, Rüböl, Baumwollsamensöl, Tran, mittels Kalilauge gewonnen, welche aus dem Ätzkali des Handels oder durch Behandlung von Holzäsche oder Pottasche mit Kalkmilch in den Seifenfabriken bereitet wird. Auch diese Seifen werden nicht ausgesalzen, da bei Kochsalzzusatz Natronseifen entstehen würden, sie sind also gelatinös erstarrter Seifenleim, welcher die ganze glycerinhaltige Unterlauge enthält. Die Ausbeute an Schmierseife, welche auch vielfach durch Wasserglas, Mehl, Harz etc. beschwert wird, beträgt 230—250 % der Öle. Der Sommerseife gibt man einen Natronzusatz, damit sie sich nicht in der Wärme verflüssigt.

Toilettenseifen werden meist in besonderen Fabriken durch Umschmelzen fertiger Seifen mit Riechstoffen oder durch Kneten des Riechstoffs mit der kalten Seife hergestellt, sofern nicht direkt nach der Verseifung der Riechstoffzusatz erfolgt. Große Mengen ätherischer Öle, Harze und Nitrobenzol (Ersatz für Bittermandelöl) dienen diesem Zwecke.

Seifenlösungen haben die wertvolle Eigenschaft, die meisten Körper schnell zu benetzen und Fette zu emulgieren. Darauf beruht ihre reinigende Wirkung beim Waschen. Die Seifenlauge dringt schnell in die Poren des zu reinigenden Gegenstands ein und legt die Schmutzteilchen frei, so daß diese durch das Wasser weggespült werden können. Die gleiche Eigenschaft, Fette zu emulgieren, haben zwar auch Natronlauge und Sodalösung, doch greifen diese Chemikalien die Haut beziehungsweise die Wäsche, zu stark an. Es muß deshalb auch bei der Seifenfabrikation ein Überschuß an Verseifungslauge vermieden werden.

Eine andere technische Benutzung dieser Fähigkeit der Seifenlösung, Fette zu emulgieren, wurde schon oben berührt: die Isolierung des Lanolins aus dem Wollfett beruht hierauf. Die auch hier zu erwähnende, praktisch so wichtige Löslichkeit des Kresols und kresolhaltiger Teeröle in Seifenlösung wurde ebenfalls schon S. 186 erwähnt (Fabrikation des Lysols und ähnlicher Desinfektionsmittel).

Daß im Gegensatz zu den im Wasser so leicht löslichen Alkalisalzen der höheren Fettsäuren deren Kalksalze im Wasser unlöslich sind, ist ebenfalls schon bei der Lanolinfabrikation erwähnt worden. Beim Waschen ist die Unlöslichkeit dieser Kalksalze (der Kalkseifen) insofern nachteilig, als beim Waschen mit kalkhaltigem (hartem) Wasser die Seife mit dem Kalk einen Niederschlag bildet und demnach umsomehr Seife nötig ist, je härter das Wasser. Man wäscht daher mit Regenwasser oder reinigt das Wasser chemisch (vergl. S. 6), wenn das Quell- oder Leitungswasser kalkhaltig ist. Von der Unlöslichkeit anderer Salze der höheren Fettsäuren macht man praktisch Gebrauch. So gibt Seifenlösung mit Tonerdesalzen (Alaun) eine unlösliche Aluminiumseife, welche auf Zeug niedergeschlagen, dieses wasserdicht macht. Bleiseifen dienen zur Herstellung von Bleipflastern, Zink- und Manganseifen als Sikkativ.

b. Fabrikation freier Fett-, insbesondere Stearinsäure.

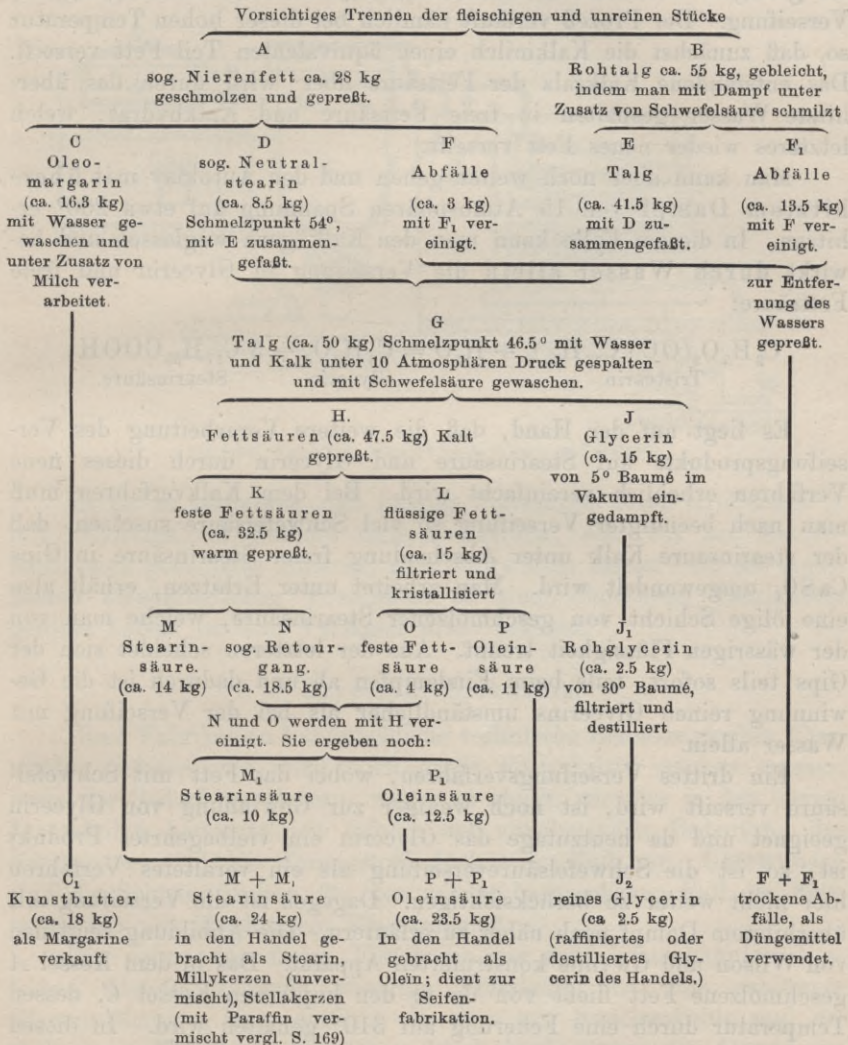
Das Rohmaterial dieser Fabrikation ist neben dem ebenfalls viel feste Fettsäuren liefernden Palmfett, der Talg von Ochsen, aus welchem gewonnen werden

- 1) die Margarine
- 2) die Stearinsäure
- 3) Olein (Ölsäure)
- 4) Glycerin.

Der Zusammenhang der Stearinsäure und Glycerinfabrikation mit der Margarinefabrikation geht aus einer von Sarg aufgestellten Tabelle hervor.

Tabelle von Sarg.

83 kg Rohtalg (ungefähr von einem Ochsen geliefert)



Die Verseifung der Fette kann in diesem Fall nach 3 verschiedenen Verfahren erfolgen. Das älteste derselben ist die Kalkverseifung. Dieselbe wurde anfangs in der Art ausgeführt, daß man in einen Bottich, welcher das mit Wasser erhitzte Fett enthielt, Kalkmilch im

in einer Vorlage *G* sowie einem Kühler *F* kondensiert. Die in der Kälte erstarrte Fettsäure wird, wie im einzelnen aus der obigen Tabelle hervorgeht, gepreßt und dadurch zerlegt in festes Stearin d. h. ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und eventuell noch anderen festen Fettsäuren, sowie in flüssiges Olein, ein zur Seifenfabrikation (vergl. S. 302) dienendes Gemenge flüssiger Fettsäuren.

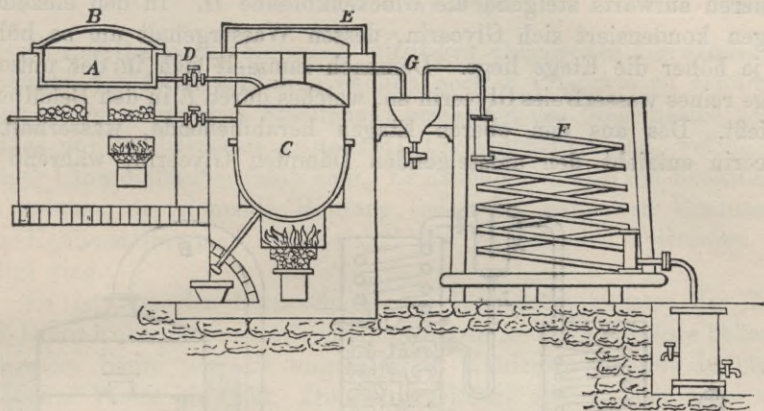


Fig. 102. Verseifungsapparat nach Wilson und Gwynne.

Es ist zu bemerken, daß flüssige Fettsäuren durch Erhitzen z. B. mit Chlorzink, in isomere feste Fettsäuren, also ein zur Kerzenfabrikation geeignetes Material, sich umwandeln lassen. Ob die mehrfachen diesbezüglichen Vorschläge zu einer dauernden Fabrikation geführt haben, ist dem Verfasser nicht bekannt.

c. Glycerinfabrikation.

Diese Fabrikation hat erhebliche technische Schwierigkeiten überwinden müssen und wird noch große Fortschritte machen müssen, wenn der Bedarf an Glycerin weiter so steigt, wie dies in den letzten Jahrzehnten hauptsächlich infolge der zunehmenden Bedeutung des Nitroglycerins für die Sprengstoffindustrie der Fall war. Überwunden sind die Schwierigkeiten für den zuletzt besprochenen Fall der Fettverseifung mit überhitztem Wasserdampf.

Die neben den freien Fettsäuren bei dem letztgenannten Verfahren überdestillierende wässrige Flüssigkeit ist eine verdünnte Glycerinlösung. Man entfärbt dieselbe mit Knochenkohle und destilliert im Vakuum, indem man durch hoch gespannten Dampf die Temperatur des Destillationskessels auf 130—180° bringt. Dabei destilliert auch das Glycerin mit den Wasserdämpfen über, kann aber durch fraktionierte Kondensation von den letzteren getrennt werden. Die Abbildung zeigt einen hierzu geeigneten Apparat. Der Kessel *A*,

in welchen die wässrige Glycerinlösung gebracht wird, wird durch eine Dampfschlange auf 130—180° erhitzt. In dem unteren Teil der Vorlage *C*, welche ebenso wie der Destillationskessel evakuiert ist, kondensiert sich nur das Glycerin. Damit dasselbe nicht Wasser aufnehmen kann, wird durch den Dampfmantel *D* seine Temperatur auf etwa 80° gehalten. Die noch glycerinhaltigen Wasserdämpfe passieren aufwärts steigend die Glockenkolonne *H*. In den einzelnen Etagen kondensiert sich Glycerin, dessen Wassergehalt um so höher ist, je höher die Etage liegt. Demnach sammelt sich in der unteren Etage reines wasserfreies Glycerin an, welches durch *E* in den Behälter *C* abfließt. Das aus den oberen Etagen herabfließende, wasserhaltige Glycerin entzieht den aufsteigenden Dämpfen Glycerin, während es

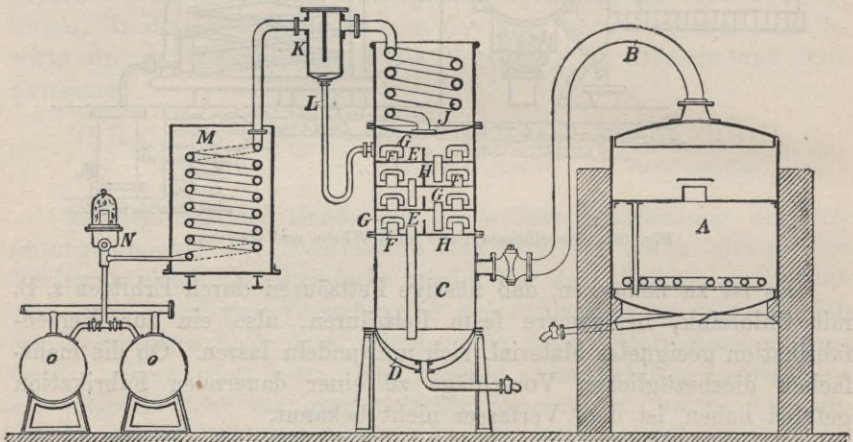


Fig. 103. Destillationsapparat von Heckmann.

selbst immer wasserärmer wird. Das Resultat ist also, daß in *K* noch Wasser von minimalem Glyceringehalt kondensiert und durch *L* zur oberen Etage der Glockenkolonne geleitet wird; in *M* dagegen wird reines Wasser verdichtet und von da in die Wechselvorlagen *O* geleitet. Die letzteren stehen mit der Luftpumpe in Verbindung, welche die Luft aus dem ganzen Apparat auspumpt.

In ähnlicher Weise kann man aus den glycerinhaltigen Laugen von der Kalkverseifung, nach möglichst vollkommener Beseitigung des Gipses, Glycerin gewinnen. Dagegen gibt es noch kein befriedigendes Verfahren um aus den Seifenunterlaugen Glycerin in der wünschenswerten Reinheit herzustellen. Einmal sind diese Laugen sehr verdünnt, sodann enthalten sie Seife und Kochsalz, daneben aber auch noch Eiweißstoffe, Leim, zuweilen auch Harzsäuren. Das durch Konzentration dieser Laugen hergestellte sog. Laugenglycerin ist daher ein sehr unreines 10% Asche, 8—10% Wasser und organische Ver-

unreinigungen enthaltendes Produkt. Vom Standpunkt der Glycerinproduktion betrachtet wäre es deswegen am zweckmäßigsten, die Seife in der Art zu fabrizieren, daß man die Fette mit überhitzten Dampf verseift, auf diese Weise eine reine Glycerinlösung gewinnt und alsdann die erhaltenen Fettsäuren in Soda löst und auf diesem Umweg Seife herstellt.

d. Türkischrotöl.

In der Reihe der technisch wichtigen chemischen Umwandlungsprodukte der fetten Öle sind endlich noch 2 Produkte zu erwähnen, welche vom chemischen Standpunkt betrachtet das Gemeinsame haben, daß es nur die Glyceride ungesättigter Fettsäuren sind, welche derartiger Umwandlungen fähig sind. Es handelt sich also um Reaktionen, an welchen die doppelte Bindung (oder die doppelten Bindungen) von Kohlenstoffatomen im Molekül der betreffenden Fettsäuren beteiligt sind.

Es ist aus der Besprechung der Reinigungsprozesse der Teer- und Erdöl-Kohlenwasserstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure bekannt, daß diese Säure auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in eigentümlicher Weise einwirkt. Die Schwefelsäure addiert sich dabei zum Teil an die doppelte Bindung dieser Kohlenwasserstoffe. Ein ähnlicher Vorgang vollzieht sich auch, wenn man in Rizinusöl allmählich unter Umrühren konzentrierte Schwefelsäure einträgt. Es wird dabei das Öl unter Glycerinabspaltung verseift und an die Kohlenstoffdoppelbindung der gebildeten ungesättigten Säuren lagert sich die Schwefelsäure an; die so entstandenen wasserlöslichen Säuren enthalten die Schwefelsäure in esterartiger Bindung. Sie dienen zum Avivieren der Alizarinfarbstoffe, welche mit dem sulfurierten „Türkischrotöl“ karminrote, mit den nicht sulfonierten Fettsäuren des Rizinusöls dagegen gelbe Färbungen liefern.

e. Verwendung der trocknenden fetten Öle in der Firnisindustrie.

Diejenigen fetten Öle, welche Glyceride stark ungesättigter Säuren enthalten, trocknen infolge Sauerstoffaufnahme an der Luft zu einer zähen, durchsichtigen Masse ein und sind daher als Firnis besonders brauchbar, da sie z. B. das Holz vollkommen vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützen und ihm dabei eine glatte Oberfläche geben. Zur Herstellung dieser Ölfirnisse benutzt man in der Regel Leinöl, seltener Mohn- und Nußöl. Das Absorptionsvermögen dieser Öle für Sauerstoff wird nun aber wesentlich gesteigert, wenn man sie längere Zeit mit Bleiglätte oder Braunstein erhitzt (Leinölfirnis). Diese Oxyde werden zum Teil als ölsaure Salze von dem Öl gelöst, teils bilden sie mit den in dem Öl enthaltenen Ver-

unreinigungen einen Bodensatz. Je niedriger die Temperatur beim Firnissieden, desto heller ist der Firnis. Die mit Braunstein bereiteten Firnisse werden als Sikkativ benutzt, doch wird zur schnellen Verharzung des Leinöls demselben auch einfach Manganborat (vergl. S. 62) zugesetzt. Ein sehr hoch erhitzter, steifer Leinölfirnis, mit Ruß gemischt, dient als Druckerschwärze, während durch Zusatz von Zinnober, Indigo usw. die Farbe für Rot- und Blaudruck erhalten wird.

Auch die Öllackfirnisse (fette Firnisse) enthalten vielfach Leinölfirnis, es sind Auflösungen von Pflanzenharzen (Bernstein, Kopal, Dammarharz, auch Asphalt) in Leinölfirnis oder Harzöl, welche gewöhnlich, damit sie sich bequemer streichen lassen, mit Terpentin oder Benzin verdünnt werden. Der Glaserkitt ist ein zusammengeknetetes Gemenge von Kreide und Leinölfirnis.

f. Die Molkerei.

Der Vollständigkeit halber ist an dieser Stelle die Molkerei d. h. die Verarbeitung der Kuhmilch zu besprechen, deren wichtigstes Erzeugnis, die Butter, zu den tierischen Fetten gehört. Die Milch ist eine wässrige Lösung von Eiweißkörpern (und zwar Kasein neben etwas Albumin, sowie peptonartige Körper), Milchzucker und Salzen, in welcher das Butterfett in mikroskopisch kleinen Tropfen emulgiert ist.

Die Kuhmilch enthält

	im Minimum	im Maximum	im Mittel
Wasser	80,3	90,7	87,2
Kasein	1,8	6,3	3,0
Albumin	0,25	1,4	0,5
Stickstoffhaltige Substanzen .	2,1	6,4	3,55
Fett	1,7	6,5	3,7
Milchzucker	2,1	6,1	4,9
Salze	0,35	1,2	0,7

Beim Stehen der Milch sammelt sich das Fett als Rahm auf der Oberfläche an; die entrahmte Milch wird als Magermilch bezeichnet. Während der Rahm auf Butter verarbeitet wird, dient der Niederschlag von Kasein, welcher als sog. Quark sich ausscheidet, wenn infolge des Lebensprozesses der Milchsäurebakterien die Milch sauer wird, zur Käsebereitung. Die von dem Quark getrennte saure Flüssigkeit, die Molken, sind das Rohmaterial der Milchzuckerfabrikation.

Da das Sauerwerden der Milch die Säuglingsernährung erschwert, so wird zu diesem Zweck, meist nach dem bekannten Verfahren von Soxhlet, die Milch durch Erhitzen im Wasserbad in mit Gummikappen verschlossenen Flaschen sterilisiert d. h. die vorhandenen

Milchsäurebakterien werden abgetötet, der Zutritt neuer Bakterien aber durch den Verschuß verhindert. Die Kuhmilch unterscheidet sich indes von der Frauenmilch in ihrer chemischen Zusammensetzung insofern nicht unerheblich, als die letztere erheblich mehr Milchzucker und Salze, erheblich weniger Kasein enthält. Man hat sich deshalb bemüht aus Kuhmilch eine der Frauenmilch ähnlichere leichter verdauliche Milch herzustellen, indem man z. B. die Kuhmilch entrahmt und in der entstandenen Magermilch durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Trypsin und Lab, das Kasein teils in lösliches Eiweiß umwandelt, teils zum Gerinnen bringt. Alsdann wird durch Erhitzen auf 80° die Wirkung der genannten Enzyme vernichtet und die von dem ausgeschiedenen Kasein getrennte Magermilch unter Zusatz von Milchzucker mit soviel des zuerst abgeschiedenen Rahms vermischt, daß eine der Frauenmilch ähnliche Milch entsteht. Diese wird dann noch sterilisiert (Backhausmilch).

Während man früher allgemein durch Stehenlassen der Milch die Abscheidung des Butterfetts bewirkte, scheidet man in den modernen Molkereien den Rahm durch Zentrifugieren aus der Milch aus. Der so erhaltene süße Rahm wird in Butterfässern mechanisch bearbeitet. Das Butterfett scheidet dabei noch etwas Milch, die Buttermilch ab. Je sorgfältiger die Butter geknetet wird, um so haltbarer ist sie.

Käse wird aus den beim Gerinnen der Milch sich abscheidenden Quark hergestellt. Der Hauptbestandteil des Käses ist also geronnenes Kasein, das indes durch die beim Reifen des Käses erfolgenden Gärungsvorgänge verändert wird. Die Milch gerinnt, wie schon erwähnt, wenn sie sauer wird oder wenn sie mit dem Lab genannten Enzym des Kälbermagens behandelt wird. Man bereitet Käse entweder aus Vollmilch oder aus Magermilch; in ersterem Fall enthält also der Käse auch das Butterfett. Besonders fette Käse (Neuchâtel, Gervais, Brie usw.) werden sogar aus Rahm oder einem Gemenge von Vollmilch und Rahm hergestellt und als Rahmkäse bezeichnet. Die Fettkäse (Edamer, Schweizer, Limburger usw.) werden aus Vollmilch, halbfette aus teilweise entrahmter (Parmesankäse u. a.), Magerkäse aus abgerahmter Milch hergestellt. Alle diese Käse werden aus süßer Milch, also mittels Lab bereitet, während Mainzer, Harzer, grüner Kräuterkäse aus saurer Milch gewonnen sind.

Die durch Zentrifugieren der Milch gewonnenen süßen Molken dienen endlich noch als Rohmaterial der Milchzuckerfabrikation, da dieses Kohlenhydrat (vergl. S. 219) in den sauren Molken größtenteils zu Milchsäure vergoren ist. Der Milchzucker wird als Kristallmehl erhalten, wenn man die süßen Molken zur Kristallisation im Vakuum einkocht. Man reinigt dieses Rohprodukt durch Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle, wobei man erforderlichenfalls auch

größere Kristalle von Milchzucker erzielen kann. Der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ schmeckt wenig süß und findet als Zusatz zu Kindermilch, als Arzneimittel und beim Versilbern der Spiegel Verwendung.

2. Knochen.

Die tierischen Knochen bilden eine harte zu rund 30% aus organischen und zu rund 70% aus anorganischen Substanzen bestehende Masse. Für die Struktur der Knochen sind die sehr feinen Kanälchen charakteristisch, welche dieselben durchsetzen und die ungemein große Porösität der Knochenkohle bedingen; auf dieser Struktur der Knochen beruht also die Verwendung der Knochenkohle als Entfärbungsmittel z. B. in der Zuckerindustrie. Die Knochenkohle wird durch trockene Destillation der Knochen in Retorten hergestellt, in ähnlicher Weise wie die Holzkohle aus dem Holz. Es destilliert dabei auch ein Teer, das sog. Knochenöl über. Es wurde ferner schon S. 57 darauf hingewiesen, daß als Düngemittel das Knochenmehl, sowie die Knochenasche, welche im Großen aus unbrauchbar gewordener Knochenkohle gewonnen und oft mit Schwefelsäure aufgeschlossen wird, verwandt werden. Das letztgenannte Produkt dient auch zur Fabrikation des Phosphors (vergl. S. 59).

Hier ist daher nur noch auf die organischen Bestandteile der Knochen einzugehen, deren wichtigster das den Eiweißstoffen nahestehende also stickstoffreiche leimgebende Gewebe ist. Daneben enthalten die Knochen aber auch Fett und zwar etwa 10%. Das letztere kann durch Kochen mit Wasser oder durch Ausdämpfen zum Teil ausgeschmolzen werden. Eine bessere Ausbeute aber ergibt die Extraktion mit Benzin, welche meist in folgender Art mit der Leimgewinnung verbunden wird.

Ein durch einen Dampfmantel heizbarer Kessel wird mit Knochen beschickt und unter Erwärmen evakuiert. Nachdem die Luft abgesaugt und die Knochen getrocknet sind, läßt man Benzin zutreten, welches das Fett in kurzer Zeit vollständig extrahiert. Alsdann entleimt man die Knochen, indem man Wasserdampf in den Kessel einleitet. Die filtrierte wässrige Leimlösung wird im luftverdünnten Raum mittels Dampfheizung eingekocht. Die ausgedämpften Knochen lassen sich leicht pulvern und als Knochenmehl (phosphorsaurer Kalk) verwerten.

Ein anderes Verfahren die entfetteten Knochen weiter zu verarbeiten besteht darin, dieselben in Salzsäure zu legen. Es geht der kohlen- und phosphorsaurer Kalk in Lösung und der letztere wird durch Kalkzusatz zu der Lösung wieder ausgefällt (sog. Präzipitat). Die von der Salzsäure nicht gelöste Knorpelmasse gibt mit Wasserdampf Leim.

Neben diesem Knochenleim wird auch aus tierischer Haut Leim hergestellt. Als Rohmaterial dienen Abfälle der Gerberei, der Schlachthäuser, alte Handschuhe, Felle von Katzen, Hunden, Kaninchen und Hasen (nach dem Enthaaren in der Hutmacherei), dazu Füße vom Rindvieh, Flechsen und Därme. Das Leimgut wird in Gruben mit öfters erneuerter Kalkmilch behandelt, wodurch anhaftende Blut- und Fleischteile gelöst und Fette verseift werden. Darauf wird in Wasser der Kalk ausgewaschen und endlich das Leimgut mit Wasser auf Leimlösung verkocht oder auch gedämpft.

3. Lederindustrie.

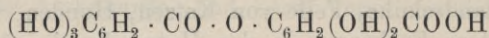
Weit wichtiger ist die Verwertung der tierischen Haut als Rohmaterial der Lederindustrie. Die tierische Haut besteht aus 3 Schichten. Wenn man von der inneren Seite (der sog. Aasseite) beginnt, so liegt hier die mit Blutgefäßen, Muskelfasern und Drüsen durchsetzte aus lockerem Bindegewebe bestehende Unterhaut, welche vor dem Gerbprozeß behufs Gewinnung der Blöße abgestoßen wird. Dann folgt die Lederhaut (Corium, Derma) und auf dieser liegt die behaarte Oberhaut (Narbe, Epidermis), welche ihrerseits wieder in die Hornhaut und die darunter liegende Schleimschicht zerfällt. Die Lederhaut ist viel dicker als die übrigen Schichten und ihre Stärke, Geschmeidigkeit und Festigkeit sind für die Qualität des aus einer Haut zu erzeugenden Leders maßgebend. Die zwischen den Fasern der Lederhaut liegende eiweißartige Substanz, das Coriin verkittet beim Eintrocknen die Fasern.

Am wichtigsten für die Gerberei sind die Rinder-, Ochsen-, Kuh- und Büffelhäute, welche als sog. Wildhäute vielfach aus viehreichen Ländern importiert werden; sie liefern Sohlleder, Riemen, Zuggeschirre, Sättel. Roßhäute liefern Schuhoberleder, auch Korduanleder, Weiß- und Sämischleder. Chagrinleder wird aus Eselshäuten, das Oberleder der Stiefel aus Kalbfellen, Handschuhleder aus Schaf- und Ziegenfellen gewonnen, welche letzteren aber auch Maroquin, Saffian und Korduan liefern. Daneben werden noch Wild- und Robbenfelle, Alligatoren- und Flußpferdhäute sowie Felle von pelztragenden Tieren wie Lux, Vielfraß, Polarfuchs, Biber, Zobel etc. verarbeitet.

Man unterscheidet Loh-, Mineral- und Ölgerberei. Das erstere Verfahren ist das älteste und weitaus wichtigste.

Die in der Lohgerberei verwendeten pflanzlichen Gerbstoffe sind in Wasser lösliche, schwachsauer reagierende Substanzen von herbem Geschmack; sie enthalten keinen Stickstoff, geben mit Eisenoxydsalzen blaue oder grüne Niederschläge, fällen Leim- und Eiweißlösung und werden von der tierischen Haut in großer Menge adsorbiert, indem sie dieselbe in Leder umwandeln. Chemisch stehen dieselben

den Carbonsäuren der homologen Phenole nahe. Das Tannin oder die Gallusgerbsäure ist der einzige Gerbstoff, dessen chemische Konstitution



bekannt ist. Wegen ihres hohen Gerbstoffgehalts wichtig sind

1. die Eichenrinde, gewonnen durch Schälén junger noch borkefreier Eichenstämme (Schälholzbetrieb) im Juni — also zur Zeit des reichlichsten Saftzuflusses — enthält bis zu 16—20% Gerbstoff. Für alte Rinde kann ein Gehalt von 6—8%, für junge ein solcher von 10—16% Gerbstoff als normal gelten. Es ist dies der wichtigste deutsche Gerbstoff.

Ebenfalls in der Rinde findet sich der Gerbstoff der Fichte (benutzt in Sachsen, Ungarn), Hemlocktanne (Nordamerika), Lärche (England), Birke (russisches Juchtenleder), Weide (schwedisches und dänisches Handschuhleder).

2. Von gerbstoffhaltigen Hölzern ist das argentinische Quebrachoholz, welches im Durchschnitt 20% Gerbstoff enthält, zu großer Bedeutung gelangt. Es ist dies ein Umstand, der im Interesse des meist im Gemeindebesitz befindlichen und viele Hände beschäftigenden deutschen Schälwaldbetriebs bedauert werden muß. Aus diesem Holz und ähnlich aus Eichen- und Kastanienholz werden durch Diffusion (vergl. die Diffusion der Rübenschnitzel) Gerbstofflösungen (Extrakte) gewonnen.

3. Auch Blätter und Früchte verschiedener Pflanzen enthalten Gerbstoffe.

Dem eigentlichen Gerbprozeß geht die Vorbereitung der Häute voraus. Dieselben werden zunächst in fließendem Wasser — die Beschaffung ausreichender Mengen guten und kalten Wassers ist eine Lebensfrage für jede Gerberei — aufgeweicht; eine Operation, die bei getrockneten oder gesalzenen Häuten länger dauert als bei grünen Häuten. Die genügend erweichten Häute werden enthaart, zu welchem Zweck das die Haarwurzeln beherbergende Zellgewebe gelockert werden muß. Die Enthaarung wird bewirkt durch das Schwitzen, das Kalken und die Behandlung mit Schwefelnatrium. Zum Schwitzverfahren werden die mit der Fleischseite nach innen zusammengeschlagenen Häute auf Stangen in den Schwitzkeller gehängt. Dabei tritt faulige Gärung verbunden mit Ammoniakentwicklung und Temperaturerhöhung auf. Damit letztere die Häute nicht zu stark mitnimmt, muß man dieselben häufig wenden und nach 3—4 Tagen heraus nehmen, sobald die Haare sich herausreißen lassen und die Gefahr vorliegt, daß auch die Lederhaut aufgeweicht wird. Man wirft die Häute in kaltes Wasser, um den Fäulnisprozeß nicht weiter voranschreiten zu lassen. Das Kälken d. h. die Behandlung der Häute mit Kalkmilch erfolgt in sog. Kalkgruben oder Äschern. Die Häute

kommen nacheinander in etwa 5 Gruben, die mit allmählich immer stärkerer Kalkmilch beschickt sind. Da indes die Kalkmilch bei zu langer Einwirkung das oben genannte Coriin der Lederhaut auflöst und dadurch das Leder verschlechtert, so wird dieses Kälken in Deutschland nur bei der Oberlederfabrikation benutzt. Die gekalkten Häute müssen durch verdünnte Säure (z. B. die oben genannte Sauerbrühe) entkalkt werden. Eine sehr schnelle Wirkung als Schwellmittel haben endlich eine Reihe von Schwefelverbindungen, so das Schwefelnatrium, Schwefelcalcium (Sodarückstände) und ein Gemenge von Schwefelarsen mit Kalkmilch.

Nachdem durch eines der erwähnten Mittel die Haarwurzeln gelockert sind, wird mit dem Schabemesser (Haareisen) oder mit geeigneten Maschinen die Enthaarung vorgenommen, die enthaarte und gewässerte Narbe geputzt und geglättet und auch die Aasseite mittels eines sehr scharfen gebogenen Messers, des Scheereisens, gereinigt. Nachdem die Häute völlig reingemacht sind, hat man die Blöße der Haut. Die beim Schwitzverfahren und beim Kalken gewonnenen Haare dienen zur Filzfabrikation, während die mit Schwefelnatrium behandelten Haare nur zum Düngen brauchbar sind.

Was den nunmehr folgenden Gerbprozeß anlangt, so arbeitet die in Deutschland noch überwiegend übliche Grubengerbung mittels Lohe zwar langsam und unter Festlegung eines erheblichen Kapitals, aber sie erzeugt gleichmäßig gegerbtes Leder von bester Qualität. Die geschwitzten Häute werden zunächst mit sauren Brühen (erhalten bei Berührung von gebrauchter Lohe mit Wasser infolge Milchsäuregärung) geschwellt und angegerbt. Die gekalkten oder mit Schwefelverbindungen enthaarten Häute werden in süßen Brühen leicht angegerbt, da in diesem Fall schon durch die genannten Agentien eine starke Schwellung erfolgt ist. Man bezeichnet den weiteren Vorgang der Grubengerbung als das „Färben“. Zu einem Färbengang sind 6—8 Gruben notwendig. An den Farben werden die Häute versetzt d. h. in die Lohgruben (Versetzkasten) gelegt derart, daß man auf eine Schicht gebrauchter Lohe abwechselnd je 3—4 cm frische Lohe und eine Haut und endlich oben auf eine dickere Schicht frischer Rinde und alter Lohe bringt. Die mit Wasser gefüllte, zugedeckte und mit Steinen beschwerte Grube bleibt 2—3 Monate stehen. Darauf werden die Häute in umgekehrter Reihenfolge aber mit frischer Rinde in eine andere Grube gebracht, bleiben darin 3—4 Monate und nach nochmaligem Umsetzen in einer dritten Grube 6—7 Monate. Besonders starke Häute werden sogar noch ein viertes Mal versetzt.

Eine trockene Rohhaut im Gewicht von ca. 20 kg wiegt nach Beendigung des Gerbprozesses trocken ca. 25 kg. Man braucht im allgemeinen auf 1 Teil Sohlleder 5 Teile, zu Schmalleder 3,6 Teile, zu Kalbleder 3,4 Teile, zu Zeugleder 3 Teile Eichenrinde.

Erheblich schneller erfolgt die Gerbung mit den Gerbstoff-extrakten aus Quebrachoholz. Bei diesem in England und Amerika ausgebildeten aber auch in Deutschland stark in Aufnahme gekommenen Verfahren sind die Häute in 10—12 Wochen völlig durchgegerbt.

Die gegerbten Häute werden aufgehängt, langsam getrocknet und durch Klopfen oder Walzen gebrauchsfertig gemacht. Der Vorgang beim Gerben, dessen wissenschaftliche Grundlagen noch wenig erkannt sind, besteht darin, daß die durch das Schwellen gelockerten Bindegewebsfasern der Haut die Gerbstofflösung aufsaugen und den Gerbstoff niederschlagen; in dem fertigen Leder umhüllt also der Gerbstoff die Fasern, so daß dieselben beim Trocknen nicht — wie dies beim Trocknen der Rohhaut der Fall ist — zusammenkleben können; das Leder hat also durch das Gerben Geschmeidigkeit erlangt; es widersteht ferner der Fäulnis.

Die Gerbung kann nun auch auf andere Weise bewirkt werden. Wenn man zwischen die Bindegewebsfasern der Rohhaut Fett bringt, so erhält man auch eine geschmeidige Haut, da das Aneinanderkleben der Fasern verhindert ist. Dies geschieht bei der Ölgerberei (Sämischgerberei). Dabei werden die in die Haut mechanisch eingewalkten Fette chemisch verändert und haften so fest, daß sie durch Waschen nicht wieder völlig entfernt werden können. Als Fett werden nicht trocknende Öle wie Tran und Baumöl benutzt, welche man in die wie oben vorbereiteten Felle einreibt. Dann wird gewalkt, wieder geölt und dies wiederholt, so lange noch Fett aufgenommen wird. Nachdem die geölte Häute einige Zeit in mäßiger Wärme gelegen haben, wäscht man das überschüssige Fett mit Sodalösung aus und erhält in den entstehenden Fettemulsionen das sog. Degras oder die Weißbrühe. Das erhaltene Leder ist nicht wasserdicht und wird zu Handschuhen, Portefeuillewaren usw. verarbeitet.

Sehr verschieden ist die Arbeitsweise in der Mineralgerberei. Am verbreitetsten ist das Gerben mit Alaun, die sog. Weißgerberei, welche eine kochsalzhaltige Alaunlösung als Gerbmittel verwendet und sehr schnell, in längstens 3 Wochen, verläuft. Das Leder ist, wie der Name sagt, von weißer Farbe, eignet sich besonders zum Färben und wird daher besonders zu Luxuswaren verarbeitet. Der Alaun schlägt sich als basisches Tonerdesalz in der Haut nieder, das Kochsalz, welches das Eindringen des Alauns in die Haut (die Endosmose) erleichtert, fällt das Coriin. Es ist indes zu bemerken, das die Tonerde im Leder nicht so fest gebunden ist wie die Gerbsäure; sie wird beim Kochen mit Wasser ausgewaschen, so daß schließlich Leim entstehen kann. Daraus erhellt die Minderwertigkeit des alaungegerbten, gegenüber dem lohgaren Leder. Im einzelnen ist noch zu bemerken, daß bei der gemeinen Weißgerberei und der

ungarischen Gerberei die Häute mit der genannten Alaun-Kochsalzlösung behandelt, danach getrocknet und durch mechanische Behandlung weich gemacht werden. Bei der Glacégerberei und der Kalbkidfabrikation kommt dagegen das Leder in eine aus Alaun-Kochsalzlösung, Eidotter und Mehl hergestellte „Nahrung“. Das fein verteilte Fett der Eidotter macht das Leder geschmeidig, andererseits wird das Eiweiß der Dotter durch die Alaunlösung gefällt und von der Haut aufgenommen; ähnlich wird das im Mehl enthaltene Eiweiß in der Haut abgelagert.

Bei der Pelzgerberei müssen die Haare bzw. die Oberhaut geschont werden. Man legt die Pelze daher nur in Kochsalzlösung, welche das Coriin fällt und dadurch das Zusammenkleben der Hautfasern verhindert.

An Stelle des Alauns verwendet man beim Gerben auch Eisensalze sowie insbesondere chromsaure Salze und Chromalaun.

4. Die tierischen und pflanzlichen Gespinstfasern und ihre Verwendung. Färberei und Druckerei.

Die letzten technisch wichtigen Rohstoffe des Tierreichs sind die Gespinstfasern, Seide und Wolle. Ihnen an die Seite zu stellen sind die pflanzlichen Gespinstfasern, welche den gleichen Zwecken der Bekleidung dienen und deren Veredlung durch Färben und Drucken auf gleichen Fabrikationsverfahren beruht.

Seide.

Die „echte Seide“ ist das Gespinst der Seidenraupe d. h. der Raupe des Maulbeerspinners *Bombyx mori*. Daneben werden aber auch zur Deckung des steigenden Bedarfs die „wilden“ Seiden wie die indische Tussahseide, die japanische Yamamayseide, die in Indien, Japan und China vorkommende Ailanthusseide und die Senegalseide vom Senegal und Algier herangezogen. Die echte Seide stammt aus China, wird aber auch in Japan, Indien und den Mittelmeerländern gezüchtet, wo der Maulbeerbaum gedeiht. Man gewinnt die Rohseide durch Abhaspeln der nach dem Abtöten der darin befindlichen Puppe aufgeweichten Kokons; die Abfälle liefern Florit und Chappeseide. Da die Seide sehr hyproskopisch ist, so wird sie vor dem Verkauf „konditioniert“ durch Bestimmung des Wassergehalts. Der Kokonfaden besteht aus 2 unter dem Mikroskop durchsichtigen aus der eigentlichen Seidensubstanz, dem stickstoffreichen Fibroin bestehenden Einzelfäden. Dieselben sind von einer Basthülle, dem Sericin, überzogen, welches durch Wasser und Seifenlösung unter Bildung einer leimartigen Lösung entfernt werden kann. Da die rohe Seide ein hartes steifes Gewebe liefern würde, so wird

die Basthülle mehr oder weniger entfernt. So werden drei Sorten Seide gewonnen:

Durch kochende Seifenlösung wird die Seide vollkommen entschält d. h. der Bast ganz entfernt. Man bezeichnet diese edelste Seide als Cuits: deren Herstellung ist mit einem Gewichtsverlust von 25—30% verbunden. Die gewaschene und gestreckte Seide wird in Kammern mit Schwefligsäuregas gebleicht, falls sie hell gefärbt werden soll. Mit 8—12% Verlust werden durch schwächeres Waschen mit Seife die Souples „entfettet“, mit Salpetersalzsäure „gebleicht“, geschwefelt und endlich mit Weinsteinlösung gekocht. Bei letzterer Operation quillt die vorher harte Seide auf und wird weicher. Endlich ist die Herstellung der Crûs nur mit 3—4% Verlust verbunden. Die Seide wird in diesem Fall nur mit heißem Wasser, dann mit Salpetersalzsäure, darauf mit Schwefligsäuregas behandelt und zuletzt noch gewaschen.

Wolle.

Die Schaf-Wolle muß, wie S. 300 eingehend besprochen wurde, vor der Verwendung zum Spinnen und Weben entfettet werden. Dabei sortiert man kurze und lange Wolle; die kurzstapelige dient zur Strickgarnspinnerei, die langstapelige zur Kammgarnspinnerei. Bei den gewöhnlichen Wollen ist das einzelne Haar gerade, bei den feineren Sorten gekräuselt. Die Wollfaser besteht aus dem stickstoff- und schwefelhaltigen Keratin. Die Wolle wird nach dem Spinnen und Weben gebleicht. Der eigentlichen Bleichung, welche wie bei der Seide mit Schwefligsäuregas bewirkt wird, geht ein Waschen mit Seife oder gefaultem Harn (kohlen-saurem Ammoniak) voraus, um die beim Weben zugesetzten Fette zu entfernen. Die schweflige Säure wird durch Auswaschen entfernt und die oft noch gelbliche Wolle erforderlichenfalls mit Ultramarin oder Indigo gebläut. Zum Schluß wird das Gewebe noch mit Seifenlösung oder Ammoniak gewalkt.

Man gewinnt auch aus gebrauchten Stoffen Wolle wieder und bezeichnet diese als Kunst- oder Shoddywolle. Mit der Wolle verwebte Pflanzenfasern kann man hierbei durch Carbonisieren d. h. durch Behandlung der Gewebe mit Säuren oder mit Chlormagnesiumlösung und Erhitzen bei Luftzutritt entfernen. Die Pflanzenfasern werden dabei zerstört.

Baumwolle.

Was die pflanzlichen Gespinnstfasern anlangt, so bestehen dieselben sämtlich aus Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n. Die pflanzlichen Gespinnstfasern sind also chemisch mit der aus Holz gewonnenen Cellulose identisch und es muß auf das Kapitel Cellulose und Papierfabrikation, wie auch auf die Herstellung des rauchlosen Pulvers

verwiesen werden. An dieser Stelle kommen die durch besondere Länge und Festigkeit ausgezeichneten Pflanzenfasern in Betracht, welche als Rohstoff der Textilindustrie dienen. Die wichtigste dieser Fasern ist die Baumwolle. Die Baumwollstaude gedeiht in heißen Gegenden, so in Nord- und Südamerika (Südstaaten der Vereinigten Staaten von Nordamerika), in Ostindien, Ägypten, Zentralasien. Gegenüber der beherrschenden Stellung der amerikanischen Baumwollproduktion hat bisher nur Rußland eine gewisse Unabhängigkeit durch die in bester Entwicklung befindlichen Baumwollkulturen seiner zentralasiatischen Kolonien erlangt. Die übrigen europäischen Länder bemühen sich in Afrika Baumwolle anzubauen, deren Qualität auch in den deutschen Kolonien befriedigend auszufallen scheint. Die Samenhaare der Frucht der Baumwollstaude werden samt den Kernen aus der Frucht genommen, getrocknet und „egrainiert“ (d. h. die Baumwolle von den Kernen getrennt). Die Kerne liefern das Baumwollsamöl (vergl. S. 297). Die rohe Baumwolle besteht aus einzelnen etwa 2 bis 6 cm langen Fasern, deren jede eine Zelle ist. Die Substanz der Zellwand dieser Zelle ist Cellulose und verhältnismäßig wenig durch die sog. inkrustierenden Substanzen verunreinigt.

Flachs, Hanf, Jute usw.

Leinen ist die Bastfaser des Flachses, welcher vornehmlich in den Ostseeländern, in Irland, und in Belgien gebaut wird. Die geschnittenen Pflanzen werden behufs Entfernung der Samenkörner geriffelt und dann in Wasser (Wasserröste) oder an feuchter Luft (Tauröste) einem Vermoderungsprozeß überlassen. Hierauf kann man durch mechanische Behandlung die gelockerten Flachsfasern von den verholzten Teilen der Pflanzen trennen. Die Flachsfasern, welche bei guter Qualität starken Glanz haben, sind bis zu 14 mm lang. Ähnlich dem Flachs sind der Hanf, die Jute, manche Nesselfasern, das Chinagras u. a.

Die Gewebe aus diesen Pflanzenfasern, soweit sie nicht für rohe Gewebe, wie z. B. Säcke benutzt werden, müssen gebleicht werden. Diese Operation wird beispielsweise bei Baumwollstoffen in folgender Art ausgeführt, seitdem die früher übliche Rasenbleiche kaum mehr benutzt wird. Die Zeuge werden zunächst behufs Entfernung der Fäserchen gesengt und von der stärkehaltigen Weberschlichte befreit. Dem letzteren Zweck dient das sogenannte „Rohsäuern“; man imprägniert das Zeug mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, um die Stärke zu verzuckern d. h. wasserlöslich zu machen (vergl. die Hydrolyse der Stärke S. 243). Säure und Zucker werden sodann ausgewaschen und es handelt sich in zweiter Linie darum die fett-haltigen Stoffe der Weberschlichte sowie die inkrustierenden Substanzen

der Baumwollfaser (vergl. S. 238) zu entfernen. Diese Operation, das sogenannte „Bäuchen“ besteht jetzt fast allgemein in einem einmaligen Kochen mit Alkalilauge bei Luftabschluß, während früher die Zeuge durch Kalkmilch gezogen und damit gekocht werden. Die gebildeten unlöslichen Kalksalze der Fettsäuren mußten dann durch verdünnte Schwefelsäure oder besser Salzsäure zerlegt und das Zeug nochmals mit Sodalösung gekocht werden.

Die Baumwollstoffe enthalten nunmehr noch den der rohen Baumwolle eigentümlichen gelblich grauen Farbstoff, welcher durch eine dritte Operation, den eigentlichen Bleichprozeß zerstört werden muß. Zu diesem Zweck werden die Zeuge mit Chlorkalklösung (an deren Stelle elektrolytisch an Ort und Stelle gewonnene Hypochloritlösung treten kann vergl. S. 47) behandelt. Ist der Chlorkalk größtenteils verbraucht, so werden die Gewebe gewaschen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure gesäuert, dann nochmals gründlich gewaschen und auf Trockenzylindern getrocknet. Das noch feuchte Zeug wird, wenn es nicht erst gefärbt oder gedruckt werden soll, mit Stärkelösung appretiert und kalandert d. h. zwischen Walzen geglättet.

Zu diesen natürlich vorkommenden Gespinnstfasern ist neuerdings noch die künstliche Seide hinzugetreten, welche in chemischer Hinsicht den Pflanzenfasern als Cellulose nahesteht (vergl. S. 280).

Färberei.

Was nun die Veredelung der Gespinnstfasern und der aus ihnen fabrizierten Gewebe durch Färben und Drucken angeht, so kann die Färbung eine mechanische oder eine chemische sein. Man kann nämlich in der Art färben, daß man in oder auf der Faser einen farbigen Niederschlag erzeugt (ein „Pigment“ ablagert) oder man kann die Faser mit einer dünnen Schicht farbiger Substanz überziehen. In diesen beiden Fällen spricht man von einer mechanischen Färbung.

Um zunächst den letztgenannten Fall von mechanischer Färbung zu erledigen, so wird eine nur oberflächlich mit Farbstoff überzogene Faser im allgemeinen nicht sehr widerstandsfähig gegen mechanische Abnutzung d. h. die Färbung wird nicht reibecht sein. Diese Art der mechanischen Färbung, für welche der Tapetendruck als wichtigstes Beispiel angeführt sein mag, — die Farben werden mit Leim oder Stärkelösung verdickt auf das Papier aufgedruckt — kommt daher beim Färben und Drucken von Zeugen weniger in Betracht, als die erstere Art der mechanischen Färbung, welche dadurch charakterisiert ist, daß der färbende Niederschlag auch in der Faser d. h. im Inneren der Baumwollzellen entsteht. Infolgedessen sind derartig gefärbte Stoffe zum Teil sehr reibecht.

Trotzdem wird man wenn irgend möglich die farblose Faser in ihrer ganzen Substanz färben, ein solcher Färbungsvorgang aber ist ein chemischer beziehungsweise physikalisch-chemischer Vorgang, gleichgültig ob man nun — worüber die Meinungen der Chemiker geteilt sind — in der gefärbten Faser eine chemische Verbindung von Faser und Farbstoff oder eine Lösung des Farbstoffs in der Faser erblickt. Man spricht also in diesem Fall von chemischer Färbung.

Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern. Als Pigmente werden oft anorganische Stoffe auf oder in der Faser niedergeschlagen. Man imprägniert die Faser mit einem wasserlöslichen Salz und zieht das Zeug alsdann durch eine Lösung, welche mit diesem Salz einen gefärbten aber wasserunlöslichen Niederschlag erzeugt. So gibt mit Eisenvitriol getränktes Zeug mit Alkali einen schwachgefärbten Niederschlag von Ferrohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$; wird nun der Stoff in sauerstoffhaltiges Flußwasser gehängt, so wird das gleichzeitig gebildete schwefelsaure Natron ausgewaschen, während das Ferrohydroxyd zu gelbbraunem Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydiert wird. Das Zeug ist also gelbbraun gefärbt. Imprägniert man mit einer Lösung von chromsaurem Natron $\text{CrO}_4 \text{Na}_2$ und passiert dann durch Bleisalzlösung, so schlägt sich das prächtig gelb gefärbte chromsaure Blei $\text{CrO}_4 \text{Pb}$ auf der Faser nieder. Analog werden Manganbraun (Manganbister) und Berlinerblau auf der Faser erzeugt.

Eine ähnliche Pigmentfärbung auf dem Gebiet der organischen Chemie ist das Anilinschwarz. Zu seiner Erzeugung imprägniert man mit Anilinsalzlösung und passiert durch ein Oxydationsbad, welches eine angesäuerte Lösung von Natriumbichromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthält. In anderer Weise werden andere Oxydationsmittel zu gleichem Zweck benutzt. Man imprägniert das Zeug mit einer aus Anilinsalz, Chlorsaurem Alkali und einem sauerstoffübertragenden Salz (Kupfersalz, Vanadinsalz oder rotem Blutlaugensalz) hergestellten Lösung, trocknet und entwickelt das Schwarz durch verhängen an feuchtwarmer Luft oder durch eine kurze Passage durch einen Dämpfapparat.

Was nun die viel häufiger benutzten chemischen Färbungen anlangt, so sind die Erscheinungen hier von der Art, daß beim Eintauchen des Zeuges in die meist heiße wässrige Lösung eines Farbstoffes der Farbstoff der wässrigen Lösung entzogen wird, um das Zeug — und zwar die Fasersubstanz selbst — zu färben. Wenn man also eine genügende Menge Zeug hereinbringt, so wird das Farbad vollkommen entfärbt und das Zeug färbt sich und zwar mehr oder weniger intensiv, je nachdem viel oder wenig Farbstoff zur Verfügung stand. Es zeigt sich aber hier ein charakteristischer Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Fasern. Die meisten bekannten Farbstoffe ziehen leicht auf Wolle und Seide, also auf tierische Faserstoffe, während sie Baumwolle und überhaupt Cellulose

(also auch künstliche Seide) nicht zu färben vermögen. Man bezeichnet solche Farbstoffe als Wollfarbstoffe. Hierhin gehören als die wichtigsten die Sulfosäuren der Triphenylmethan- und Azofarbstoffe, das Indigocarmin, Tartrazin u. a. Erst spät hat man dann und zwar zuerst in gewissen vom Benzidin abgeleiteten Azofarbstoffen (vergl. S. 202), dann insbesondere in einigen Schwefelfarbstoffen (vergl. S. 210) Baumwollfarbstoffe kennen gelernt, welche genau ebenso leicht die Baumwolle substantiv zu färben vermögen, wie die Wollfarbstoffe die Wolle.

Neben diesen substantiv färbenden Farbstoffen, welche direkte chemische Färbungen ergeben, hat man nun und zwar in überwiegender

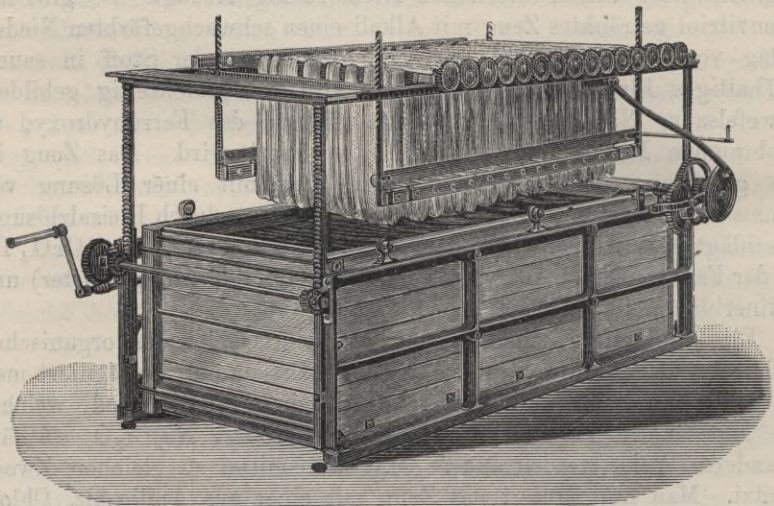


Fig. 104 a. Strangfärbemaschine.

Zahl Farbstoffe, welche nur indirekt chemische Färbungen ergeben (adjektive Färbung). Wenn man Baumwolle in Tanninlösung bringt, so entzieht dieselbe das farblose Tannin der Lösung gerade so, wie wenn die Lösung einen substantiven Baumwollfarbstoff enthalten hätte. Das Tannin ist nun zwar eine farblose Substanz, gibt aber mit basischen Farbstoffen unlösliche gerbsaure Farbsalze. Passiert man also das mit Tannin vorbehandelte Gewebe durch geeignete Farbstofflösungen; so erhält man Färbungen, die ohne das Tannin nicht zu erzielen sein würden. Man bezeichnet solche die Färbungen vermittelnden Substanzen als Beizen. Unter ihrer Vermittlung werden Fuchsin, Safranin, Indulin, Methylenblau und andere basische Farbstoffe ausgefärbt; man läßt der Behandlung mit Tannin meist noch eine solche mit Brechweinsteinlösung folgen. Es entsteht in dieser eine unlösliche Verbindung bestehend aus dem Tannin,

dem Antimonoxyd des Brechweinsteins und den betreffenden basischen Farbstoffen.

Saure Farbstoffe bedürfen bei Baumwolle umgekehrt einer Base als Beize. Man verwendet als solche die essigsuren Salze der Tonerde, des Eisens und Chroms, bei der Alizarinfärberei ferner die Ölbeizen (Türkischrotöl vergl. S. 309). Die sauren Farbstoffe bilden unlösliche Farblacke mit den genannten Metalloxyden. Es sind in erster Linie die Alizarinfarbstoffe, aber auch die Eosine und von natürlichen Farbstoffen die Farbhölzer, welche in dieser Art benutzt werden.

In besonderer Weise kommt die Färbung mit Indigo zustande. Wenn Indigo verküpt, d. h. mit reduzierenden Substanzen (Zinkstaub und Natronlauge, Natriumhydrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ferner für die Wollfärberei mit der sog. Gärungsküpe) behandelt wird, so bildet sich

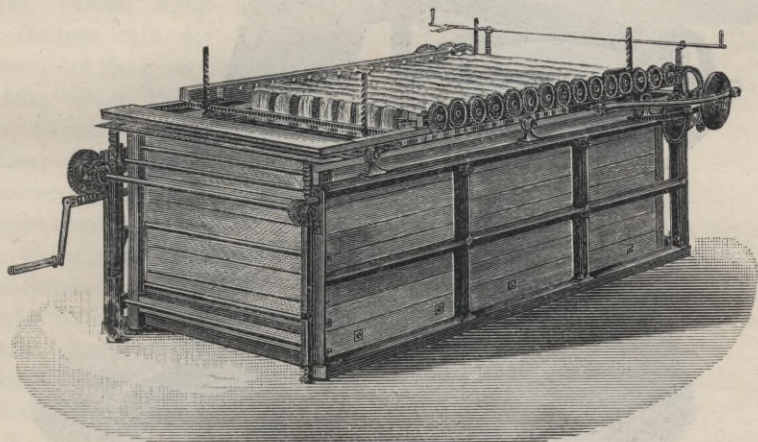


Fig. 104 b. Strangfärbemaschine.

eine farblose wässrige Lösung von Indigoweiß (vergl. S. 212). Die in diese Lösung eingetauchten Zeuge entziehen derselben in ähnlicher Weise das Indigoweiß wie sie auch aus der Lösung eines substantiven Farbstoffs denselben aufnehmen. Die Zeuge werden an der Luft blau, indem der Luftsauerstoff das Indigoweiß zu Indigo oxydiert.

Was die praktische Ausführung der Färbungen angeht, so benutzt der Färber Kufen aus Holz oder Metall, welche durch ein Dampfrohr erwärmt werden können. Zeuge hängt man an einem Drehkreuz, Garne an einer Welle (vergl. Fig. 104a und b) auf und zieht sie durch das Bad. Nach dem Färben wird ausgerungen und gewaschen. Etwas abweichend geschieht das Färben der noch nicht versponnenen Fasern, z. B. das Färben „in der Wolle“ dadurch, daß dieselbe mit Holzstäben in der Kufe gerührt wird.

Druckerei.

Die beim Färben stattfindenden Vorgänge finden nun auch in der Druckerei Anwendung. Es handelt sich in diesem Falle darum, ein in der Regel mehrfarbiges Muster aufzudrucken. Dieses Muster ist in die kupfernen Walzen der Druckmaschine, wie die Abbildung erkennen läßt, eingraviert. Die mit einer bestimmten Farbe beschickten Walzen werden durch Rakeln, d. h. elastische Metallmesser, von dem überflüssigen Farbstoff befreit. Nur die vertieften Stellen sind also — im Gegensatz zu den erhabenen Typen des Buchdruckers — mit Farbstoff bedeckt und geben denselben an das zu bedruckende Zeug ab. Sollen andere Stellen desselben Stoffes eine andere Färbung

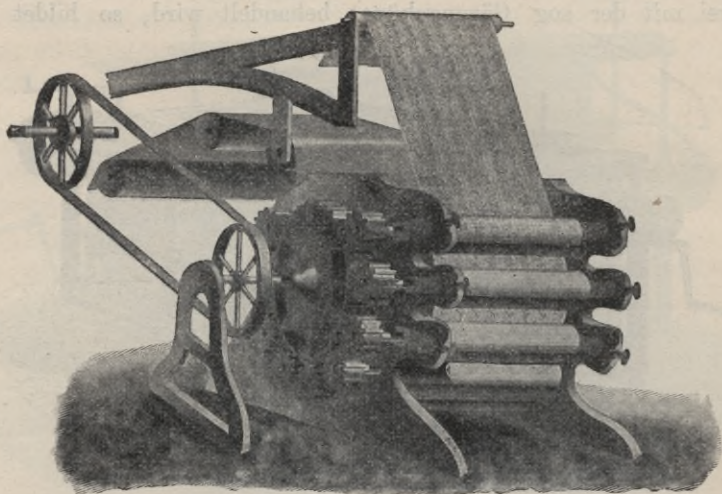


Fig. 105. Druckmaschine.

erhalten, so wird diese von einer zweiten Walze geliefert. Damit die Farben nicht auslaufen, werden dieselben mit Dextrin, Stärke oder Traganth verdickt. Mineralfarben werden mit Eiweiß verdickt, das beim nachfolgenden Erwärmen (Dämpfen) des bedruckten Zeuges koaguliert. Diese mechanische Färbung mit Hilfe des Eiweißes benutzt man auch, um Wollfarbstoffe beim Bedrucken von Baumwollstoffen benutzen zu können.

Substantive Farbstoffe, wie die Azofarben, werden natürlich in erster Linie zum Bedrucken wollener Zeuge benutzt. Doch ist hier noch eine besondere Art der Verwendung von gefärbten Azoverbindungen zu erwähnen, nämlich die Erzeugung einer wasserunlöslichen — also in fertigem Zustande gar nicht als Farbstoff brauchbaren — gefärbten Azoverbindung auf der Faser. Man imprägniert Baumwollstoffe mit einer Lösung von β Naphtol in Natronlauge und druckt dann eine

verdickte aus p-Nitranilin hergestellte Diazo-Lösung auf. Es entsteht dann an den bedruckten Stellen in der Faser ein intensiv gefärbter Niederschlag der betreffenden Azoverbindung, welche den Namen „Eisrot“ erhalten hat (vergl. S. 201). Statt dieser Art des Arbeitens kann man aber auch die Naphtollösung auf das Zeug aufdrucken, statt dieses im Ganzen damit zu imprägnieren („klotzen“).

Auch bei Verwendung der Beizen hat man die Wahl, diese an bestimmten Stellen aufzudrucken oder das Zeug im Ganzen mit der Beize zu klotzen. Im ersteren Falle kann man das ganze Zeug durch die Farbstofflösung passieren, welche nur die mit Beize bedruckten Stellen anfärbt. Doch kann auch ein im Ganzen mit der Beize zu klotzendes Zeug an den Stellen, welche beim Passieren durch das Farbbad farblos bleiben sollen, mit einer sogenannten Reserve (Reservagepapp) bedruckt werden. Dieselbe schützt die Faser vor der Einwirkung der Beize. Endlich kann man das im Ganzen gebeizte Zeug an bestimmten Stellen durch Ätzbeizen (Enlevagen) von dem Gehalt an Beize befreien. Aber auch bereits aufgedruckte Färbungen entfärbt man unter Umständen wieder an bestimmten Stellen, indem man z. B. Azofarbstoffe durch aufgedruckte Reduktionsmittel zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert, welche ausgewaschen werden können. In dieser Art lassen sich weiße Muster auf farbigem Grund erzeugen. Man ersieht aus diesen kurzen Andeutungen, wie mannigfaltig die Technik des Zeugdruckes ist.

Eine besondere Erwähnung verdient noch das Drucken des Indigos. Nach dem hierzu benutzten Schlieperchen Verfahren druckt man fein verteilten Indigoschlamm — der künstliche Indigo hat sich auch in der Druckerei schnell eingeführt — mit konzentrierter Natronlauge und einem Verdickungsmittel (Dextrin oder Stärke) auf Ware, welche zuvor mit Traubenzuckerlösung imprägniert und danach getrocknet wurde. Um nun den Farbstoff, welcher in diesem Stadium nur

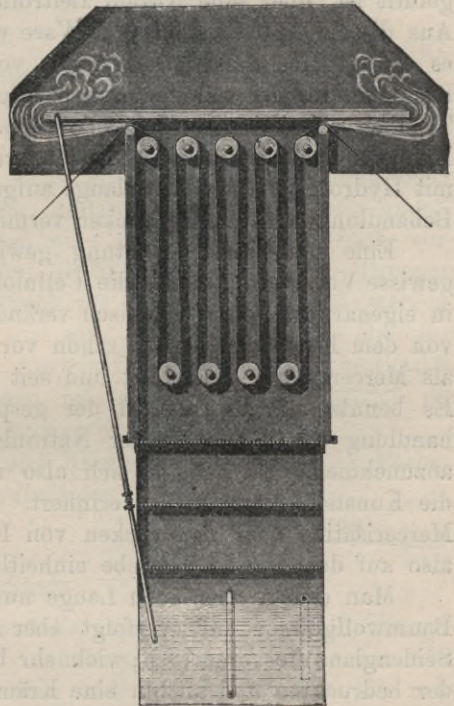


Fig. 106. Indigo-Dämpfapparat.

äußerlich — wie bei einer bedruckten Tapete — anhaftet, im Innern der Faser abzulagern benutzt man den Umstand, daß in der Wärme Traubenzucker und Natronlauge den Indigo zu Indigoweiß (vergl. S. 212) reduzieren. Da diese Substanz in der Natronlauge löslich ist, so wird die Ware an den mit Indigo bedruckten Stellen völlig mit Indigoweißnatron durchtränkt. Natürlich muß dieser Reduktionsprozeß bei Luftabschluß vor sich gehen. Man läßt also das Zeug durch den abgebildeten Dämpfapparat, welcher mit luftfreiem Wasserdampf gefüllt ist, über eine Anzahl Leitrollen mehrfach hin und herlaufen. Aus diesem Apparat läuft die Ware weiter durch lufthaltiges Wasser, es erfolgt hier die Rückoxydation von löslichem Indigoweiß zu unlöslichem Indigo, während gleichzeitig überschüssige Natronlauge und Traubenzucker weggewaschen werden. Bei einem anderen von den Höchster Farbwerken herrührenden Druckverfahren wird Indigoschlamm mit Hydrosulfit und Natronlauge aufgedruckt und verküpt, so daß die Behandlung mit Traubenzucker vermieden ist.

Eine besondere Bedeutung gewinnen neuerdings im Zeugdruck gewisse Verfahren, welche die Cellulosesubstanz der Baumwolle selbst in eigenartiger Weise chemisch verändern. Das betreffende Verfahren, von dem Engländer Mercer schon vor längerer Zeit aufgefunden, wird als Mercerisieren bezeichnet und seit einigen Jahren vielfach benutzt. Es benutzt die Eigenschaft der gespannten Baumwollfaser, bei Behandlung mit konzentrierter Natronlauge einen seidenartigen Glanz anzunehmen. Es handelt sich also um einen Vorgang, welcher an die Kunstseidenfabrikation erinnert. In den meisten Fällen geht die Mercerisation dem Aufdrucken von Farbstoffen voraus, man erzeugt also auf dem ganzen Gewebe einheitlich den Glanzeffekt.

Man druckt aber auch Lauge nur an bestimmten Stellen auf das Baumwollgewebe auf, verfolgt aber damit meist nicht den Zweck, Seidenglanz hervorzurufen; vielmehr bezweckt man eine Schrumpfung der bedruckten und mithin eine Kräuselung der dazwischen liegenden nicht von der Lauge berührten Stellen (Krümpel- oder Creponne-Effekt).

Die bedruckten Baumwollzeuge werden durch Stärke oder Dextrinlösung, welcher zum Beschweren manchmal Ton oder Schwerspat, zum Feuchthalten wohl auch Glycerin zugesetzt werden, appretiert. Nachdem diese Appreturmasse aufgeklotzt ist, werden die Zeuge getrocknet und durch Kalandr geglättet.

V. Anhang; verschiedene chemische Industrien.

Nachdem im vorstehenden die wichtigsten Gebiete der chemischen Technologie in ihrem durch gleichartige Rohstoffe bedingten Zusammenhang besprochen wurden, erübrigt es anhangsweise noch eine Anzahl meist kleinerer Industrien zu besprechen, welche in dem allgemeinen

Plan keine Stelle gefunden haben. Dabei möge sogleich bemerkt werden, daß eine vollständige, erschöpfende Behandlung dieses Gebietes an dieser Stelle nicht möglich, aber auch nicht notwendig erscheint. In ersterer Hinsicht genügt es, auf die ungeheure Mannigfaltigkeit der Industrie der chemischen Präparate hinzuweisen; in letzterer Hinsicht dient das ebenfalls in dieser Sammlung erscheinende Lehrbuch der Chemie von Prof. A. Partheil zur Ergänzung des vorliegenden Werkes, indem die chemischen Präparate in den Fabriken nach den gleichen Verfahren hergestellt zu werden pflegen, die im Laboratorium üblich sind.

Die Industrie der anorganischen Farbstoffe.

Zu den wichtigsten und umfangreichsten an dieser Stelle zu behandelnden Gebieten gehören die anorganischen Farbstoffe, welche theils mit Kalkmilch (Wasserfarben), theils mit Leimlösung (Leimfarben), theils mit Öl (Ölfarben) angerieben, umfangreiche Verwendung finden. Einleitend ist zu bemerken, daß eine ganze Reihe natürlich vorkommender Substanzen entweder direkt oder nach dem Brennen (z. B. die Kalkmilch zum Weißen) als Farbstoffe benutzt werden. Dabei kommt es allerdings auf eine sehr gleichmäßige feine Mahlung an, wie denn überhaupt diese Anstrichfarben eine ganz bestimmte physikalische Beschaffenheit haben müssen, damit der Anstrich die nötige „Deckkraft“ besitzt. So verwendet man

Kreide (Schlämmkreide), Talk und Kaolin	als weiße	Farbe
Umbra ¹⁾ (eisen- und manganoxydhaltiger Ton)	„ braune	„
Oker (Eisenoxyd)	„ gelbbraune	„
Roteisenstein	„ rote	„
Grünstein und andere grüne Silikate	„ grüne	„

Es ist hier auch zu verweisen auf die sog. Bronzefarben, in Stampfwerken hergestellte Pulver aus zinkhaltigem Kupfer, sowie aus Aluminium. Diese Metallpulver werden auch mit Anilinfarben, die man in Spirit oder Öl löst, gefärbt. Ähnlich finden Glimmerblättchen, zumal nach Färbung mit Anilinfarben oder Lacken Anwendung.

Die auf chemischem Wege fabrizierten anorganischen Farbstoffe sind theils Metalloxyde theils im Wasser unlösliche Metallsalze. Es sind daher stets die Derivate eines Metalls gemeinsam zu besprechen.

Eisenhaltige Farben.

Das Eisenoxyd, welches wie erwähnt, als Oker und Roteisensteinpulver gelbe bis rote Erdfarben liefert, deren Nuance zum Teil durch Glühen noch verändert wird, entsteht auch beim Glühen von Ferrisulfat. Wie S. 22 erwähnt, diente die Destillation dieses Salzes

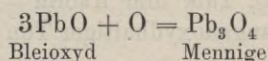
1) Dagegen ist die sog. Kölnische Umbra erdige Braunkohle.

früher der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, welche besonders in Böhmen betrieben wurde. Der im Rückstand verbleibende Eisenoxyd hat eine besonders schöne rote Farbe, welche als Kolkothar (caput mortuum) in den Handel kommt.

Über den eisenhaltigen Farbstoff Berlinerblau vergl. das Kapitel Cyanverbindungen (S. 334).

Bleihaltige Farben.

Beim Abtreiben des silberhaltigen Werkbleis (S. 111), fließt aus dem Treibofen die Bleiglätte (Bleioxyd PbO) ab. Je nach den Erhaltungsbedingungen ist ihre Färbung verschieden. Gemahlen, geschlämmt und getrocknet kommt dieses Bleioxyd als Silberglätte oder Goldglätte in den Handel. Während die Glätte demnach ein Nebenprodukt des Bleihüttenbetriebes ist, stellt man in den Bleifarbenwerken Mennige durch Abrösten von metallischem Blei in Flammöfen her, welche mit Koks beheizt werden, um eine Verunreinigung des Farbstoffes durch Ruß zu vermeiden. Das Eigenartige bei dieser Fabrikation — im Gegensatz zu dem Treibofenbetrieb — besteht darin, daß man die Temperatur in dem Flammofen niedrig hält. Es schmilzt also zwar das Blei, aber das zunächst bei seiner Oxydation entstehende Bleioxyd bleibt pulverförmig (Massicot). Erhitzt man alsdann das Massicot etwas höher bei Luftzutritt, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in rote Mennige über:



Auch dabei darf das Massicot natürlich nicht zum Schmelzen kommen. Mennige wird übrigens auch durch Erhitzen von Bleiweiß und anderen Bleisalzen bei Luftzutritt hergestellt.

Der wichtigste Bleifarbstoff, das Bleiweiß, ist basisches Bleicarbonat $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$. Bei dem in Deutschland üblichen Fabrikationsverfahren geht man von metallischem Blei aus, das in Plattenform in Kammern (Fig. 107) aufgehängt, unter der Einwirkung von Essigsäuredämpfen in basisches Bleiacetat und demnächst durch Einleiten von Kohlensäure in Bleiweiß umgewandelt wird. Die Kohlensäure entstammt in der Regel den Heizgasen, indem man Koks oder Holzkohle in einer durch die Klappe *a* regulierbaren Feuerung *c* verbrennt. Nachdem die Feuergase den Dampfkessel *D* und den mit Essigsäure beschickten Kessel *E* umspült haben, treten dieselben durch die Kammern *A* und *B* in den Schornstein *e*. Will man vorübergehend keine Kohlensäure in die Kammern leiten, so führt ein zweiter Schlot *d* die Rauchgase in die Atmosphäre. Den Wasserdampf kann man nach Belieben durch Rohr *f* direkt in die Kammern oder durch Rohr *g* in den Essigkessel leiten. In letzterem Falle tritt der mit

Essigdämpfen beladene Dampf durch Rohr *K* in die Kammern. In den letzteren befinden sich rostartig durchbrochene Querwände, auf welchen das Blei liegt. Dasselbe wird allmählich von den Essigdämpfen zerfressen. Bei einer Kammertemperatur von 50—60° läßt man zunächst 10—12 Stunden lang Essigdämpfe allein einwirken, dann leitet man Kohlensäure ein, indem man die Temperatur der Kammern durch weitere Dampfzufuhr auf 60° hält. Um noch vorhandenes wasserlösliches essigsäures Blei von dem unlöslichen Bleiweiß zu trennen, wäscht man das letztere mit Wasser aus oder setzt Sodalösung zu. Das Bleiweiß trocknet man in Trockenkammern bei 70—80°.

Das französische Verfahren der Bleiweißfabrikation geht nicht von Blei, sondern von Bleiglätte aus, welche in wässriger Essigsäure zu basisch essigsäurem Blei gelöst wird. Wenn man in diese Lösung von Bleiessig Kohlensäuregas (z. B. das in manchen Gegenden mit Quellen zutage tretende Kohlensäuregas) einleitet, so fällt Bleiweiß aus.

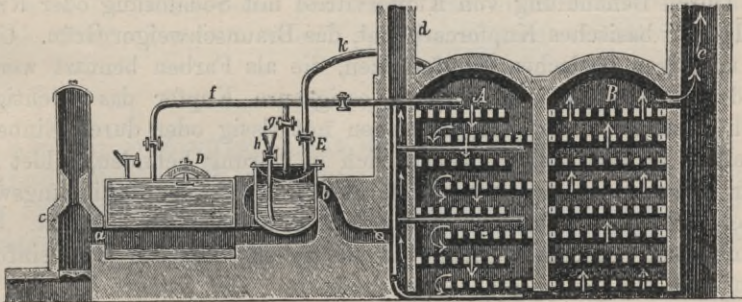


Fig. 107. Bleiweißkammer.

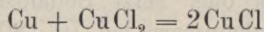
Man hat auch in Versuchsbetrieben Bleiweiß auf elektrochemischem Wege (Elektrolyse mit metallischem Blei als Anode und Natriumnitratlösung als Elektrolyt) hergestellt, ohne dabei, soweit bekannt, wirtschaftlich vorteilhaft zu arbeiten.

Das Bleiweiß hat eine ganz vorzügliche Deckkraft und übertrifft darin alle anderen im Preise konkurrenzfähigen weißen Erdfarben. Es ist aus diesem Grunde nicht leicht, diesen — wie alle Bleiverbindungen — giftigen Stoff durch ungiftige Ersatzmittel zu verdrängen. Vielfach wird Bleiweiß mit Bariumsulfat, zuweilen auch mit Kreide, Gips u. dergl. versetzt. Derartige Gemenge haben eine viel geringere Deckkraft.

Kupferhaltige Farben.

Ähnlich dem tiefblauen in Wasser löslichen Kupfervitriol (Kupfersulfat CuSO_4), dessen Darstellung oben beschrieben wurde (S. 107), sind auch eine ganze Reihe wasserunlöslicher Kupferverbindungen bekannt, welche eine grüne bis blaue Farbe besitzen und als Erd-

farben Verwendung finden. So erhält man durch Fällern von Kupfervitriollösung mit Kalkmilch einen als Kalkblau (Neuwiederblau) bezeichneten Niederschlag, welcher aus Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Gips besteht. Reines gipsfreies Kupferhydroxyd kommt als Bremerblau und Bremergrün in den Handel. Um es billig herzustellen, geht man vom Kupfervitriol aus, dessen Lösung man mit Kochsalz versetzt. Legt man in den erhaltenen Brei metallisches Kupfer, so wird dieses gelöst, indem Kupfer und Chlorkupfer CuCl_2 sich zu Kupferchlorür CuCl vereinigen:



Letzteres Salz, in Kochsalzlösung löslich, oxydiert sich an der Luft zu basischem Kupferchlorid, das von dem übrig gebliebenen Kupfer abgeschlemmt und mit Kalilauge versetzt wird. Es fällt Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welches als Wasser- und Leimfarbe hellblaue, mit Öl angerieben, grüne Färbungen ergibt.

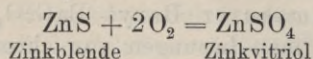
Durch Behandlung von Kupfervitriol mit Sodalösung oder Kreide erhält man basisches Kupfercarbonat, das Braunschweiger Grün. Unter den sonstigen basischen Kupfersalzen, die als Farben benutzt werden, ist der Grünspan, das basisch essigsäure Kupfer das wichtigste; durch Bestreichen von Kupferblechen mit Essig oder durch Einbetten derselben in Weintreber, welche sich in Gärung befinden, bildet sich unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft grüner beziehungsweise blauer Grünspan, welchen man von den Kupferblechen abkratzt. Sehr schöne aber ungemein giftige Kupferfarben sind das Schweinfurter Grün und ähnliche arsenhaltige Produkte. Die frühere übliche Verwendung derselben zum Tapetendruck und ähnlichen Zwecken ist gesetzlich verboten.

Zinkfarben.

Als Ersatzmittel für Bleiweiß in den Fällen, wo man eine ungiftige oder (z. B. in chemischen Laboratorien) durch Schwefelwasserstoff nicht schwarz werdende Farbe benutzen will, ist am besten das Zinkweiß (Zinkoxyd ZnO) geeignet. Man stellt dasselbe her, indem man Zinkdämpfe entzündet und das zu Zinkoxyd verbrennende Zink in Kammern leitet.

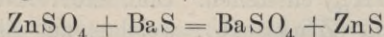
Ein anderer wichtiger Farbstoff, unter dem Namen Lithopone bekannt, wird aus Zinkvitriol ZnSO_4 hergestellt. Das letztere Salz entsteht als erwünschtes Nebenprodukt bei der Verarbeitung der in Deutschland oft vorkommenden gemischten Zink- und Bleierze. Man kann aus diesen Erzen nicht gleichzeitig Blei und Zink gewinnen. Im Blei-Ofen verdampft ein Teil des Zinks und lagert sich in den Flugstaubkammern ab, die Hauptmenge aber verschlackt. Es hat sich aber am Harz (Juliushütte bei Goslar) ein Röstverfahren derartiger Erze eingebürgert, bei welchem wenigstens ein Teil des Zinks als

Zinkvitriol nutzbar gemacht wird. Die betreffenden Erze werden in offenen Haufen bei sehr niedriger Temperatur, also sehr langsam, geröstet. Es geht dabei der Schwefel nur zum Teil als schweflige Säure in die Luft; ein beträchtlicher Teil des Schwefelzinks wird vielmehr zu Zinksulfat oxydiert:



Die abgerösteten Erze werden mit Wasser ausgelaugt. Die ausgelaugten Erze werden auf Blei verhüttet, die wässrige Lösung liefert beim Verdampfen schön kristallisierten farblosen Zinkvitriol.

Vermischt man die wässrigen Lösungen von Zinkvitriol und Schwefelbarium (vergl. umstehend), so fällt nach der Gleichung



ein Gemenge gleicher Moleküle Bariumsulfat und Schwefelzink; dasselbe wird in Filterpressen gesammelt und bildet unter dem Namen Griffiths-Weiß, Zinkolith oder Lithopone einen wichtigen Handelsartikel.

Zinn- und Antimonfarben.

Als einzige Zinnfarbe ist das aus Schwefelzinn SnS_2 bestehende Musivgold zu nennen. Man stellt diese Verbindung in einer für Farbzwecke geeigneten Qualität her, indem man von einem Amalgam aus 2 Teilen Zinn und 1 Teil Quecksilber ausgeht. Dasselbe wird in eisernen Retorten mit Schwefel und Salmiak erhitzt. Es sublimiert außer dem Salmiak Schwefelquecksilber über, während das Musivgold in Form goldglänzender Schuppen in der Retorte zurückbleibt. Der schöne Farbstoff, früher zum Vergolden von Bilderrahmen und beim Tapetendruck viel benutzt, wird mehr und mehr durch die Blattmetallfarben verdrängt.

Ein ähnlicher Farbstoff ist das unter dem Namen Goldschwefel bekannte rote Antimonpentasulfid Sb_2S_5 , welches zum Rotfärben des Gummis benutzt. Wenn man das in der Natur als Grauspießglanz (vergl. S. 123) vorkommende Schwefelantimon Sb_2S_3 , welches durch Ausseigern von der Gangart getrennt zu werden pflegt, mit Schwefel und Natronlauge kocht, so kristallisiert aus der Lauge beim Erkalten das sog. Schlipfesche Salz $\text{Sb}_4\text{S}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe gibt mit Säuren einen roten Niederschlag, den Goldschwefel des Handels.

Chromfarben.

Auf die Gewinnung von chromsaurem Kali bezw. Natron aus den chromsulfathaltigen Endlaugen der Anthrachinonfabrikation wurde schon S. 197 eingegangen. In ganz ähnlicher Weise wird auch der Chromeisenstein FeCr_2O_4 , das insbesondere in Kleinasien vorkommende

wichtige Chromerz, auf chromsaurer Natron oder Kali verarbeitet, soweit er nicht zur Fabrikation von Ferrochrom und Chromstahl dient. Während die genannten beiden chromsauren Salze in Wasser löslich sind, sind viele andere chromsaure Salze in Wasser unlöslich und da sie ebenfalls eine gelbe Farbe besitzen, so bilden sie wertvolle Farbstoffe. So wird chromsaurer Baryt BaCrO_4 als gelber Niederschlag erhalten, wenn man Lösungen von chromsaurem Natron mit solchen von Chlorbarium mischt (Steinbühler Gelb, gelbes Ultramarin). Ähnlich stellt man Bleichromat PbCrO_4 (Chromgelb, Pariser gelb) dar. Diesem Salz kann man durch Einwirkung von Alkali einen Teil der Chromsäure entziehen und erhält dann basisch chromsaurer Blei, indem zunächst Chromorange und zuletzt Chromrot ($\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) entstehen. Eine andere Nuance von Gelb hat das chromsaure Zink (Zinkgelb), welches aus Zinksalzlösungen auf Zusatz von Natriumbichromat ausfällt und mit Pariserblau gemischt das Zinkgrün liefert. Auch das Chromoxyd Cr_2O_3 , welches auf verschiedenem Wege aus chromsaurem Natron erhalten werden kann, wird als lebhafter grüner Mineralfarbstoff benutzt (Guignetts Grün, Chromgrün), ebenso das Chromphosphat (Plessys Grün, Schnitzlers Grün).

Es sei an dieser Stelle auch auf das Kapitel Porzellan und Steingut verwiesen, woselbst eine Zusammenstellung der wichtigsten in dieser Industrie verwendeten Mineralfarben gegeben ist (S. 79). Über das blaue Kobaltsilikat, die Smalte vergl. S. 122, über gefärbte Gläser S. 66.

Bariumsalze.

Das Barium findet sich in der Natur als kohlen-saures Salz BaCO_3 (Witherit), vor allem aber als Sulfat BaSO_4 (Schwerspat). Das letztere blendend weiße und spezifisch schwere, dabei in Wasser ganz unlösliche Salz, wird häufig weißen Farben als Streckmittel zugesetzt. Indem man gemahlener Schwespat mit Kohle erhitzt, erhält man das wasserlösliche Schwefelbarium BaS . Man laugt also das geglühte Produkt mit Wasser aus, filtriert und versetzt die Lösung mit Salzsäure. Es entweicht Schwefelwasserstoff, welcher naturgemäß arsenfrei ist und daher verbrannt und zur Darstellung chemisch reiner Schwefelsäure (Akkumulatorensäure) in Bleikammern benutzt wird. Die Lösung von Chlorbarium BaCl_2 wird entweder zur Kristallisation dieses Salzes eingedampft; oder man versetzt sie mit Schwefelsäure, um gefällten schwefelsauren Baryt als weißen Niederschlag zu erhalten. Dieses Präparat findet unter den Namen Barytweiß, Permanentweiß, blanc fix als gut deckende weiße Farbe Verwendung.

Aus dem Schwefelbarium erhält man auch durch Umsetzung mit Zinkoxyd oder Kupferoxyd das Bariumoxydhydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Auch

kann man das Schwefelbarium, in Retorten erhitzt, der Einwirkung feuchten Kohlensäuregases aussetzen. Es entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht Bariumcarbonat, welches bei Rotglut im Dampfstrom erhitzt, kaustischen Baryt BaO liefert. Witherit wird in gemahlenem Zustande vielfach zur Darstellung der Barytsalze von Sulfosäuren (vergl. das Kapitel Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation) benutzt. Er liefert auch in Salzsäure gelöst Chlorbarium und geglüht kaustischen Baryt. Auf die Verwendung dieses Produktes in der Sauerstoffindustrie zur Darstellung des Bariumsuperoxyds wurde schon S. 156 hingewiesen. Das Bariumsuperoxyd ist außerdem das Rohmaterial zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds O_2H_2 , welches in wässriger Lösung erhalten wird und ein ausgezeichnetes gelinde wirkendes Bleichmittel vorstellt.

In ganz analoger Weise werden die in der Natur vorkommenden Strontiumsalze der Cölestin $SrSO_4$ und der Strontianit $SrCO_3$ verarbeitet. Die Strontiumsalze färben die Flamme schön rot und werden in der Feuerwerkerei benutzt. Über die Verwendung dieser Salze in der Zuckerindustrie vergl. S. 228.

Die sog. seltenen Erden.

Es ist bekannt und schon S. 145 erwähnt worden, daß nach einer von dem österreichischen Chemiker Auer von Welsbach gemachten Beobachtung gewisse seltene Erden in der Bunsenflamme stark leuchten. In besonderem Maße besitzt dieses Leuchtvermögen ein Gemenge von viel Thorerde mit wenig (ca. 1 %) Ceroxyd. Die beiden Elemente Thor und Cer gehören zu der Gruppe der seltenen Erden, deren Studium erst in den letzten Jahrzehnten die Chemiker lebhafter beschäftigt hat und welche erst seit dem Beginn der Glasglühlichtbeleuchtung leicht zugänglich und auch in der Natur häufiger aufgefunden worden sind. Das Thorium kommt relativ häufig in der Natur vor. Insbesondere sind der 60—70 % Thorerde enthaltende in Norwegen vorkommende Thorit und der Orangit zu nennen. Aber bisher sind diese Mineralien nicht in genügend nachhaltigen Lagern gefunden worden und so wird der Monazitsand als Rohmaterial für die Thornitratfabrikation benutzt, obschon derselbe neben großen Mengen von Cer und anderen seltenen Erden nur höchstens 5—6 % Thorerde enthält. Der Monazitsand ist dafür aber leicht zugänglich, da er in vielen Granitgesteinen eingesprengt vorkommt und in den Verwitterungsprodukten des Granits infolge seines hohen spezifischen Gewichts sich oftmals angereichert hat. Die beiden wichtigsten Monazitlager sind diejenigen von der Insel Alcobaca, Provinz Bahia in Brasilien und von Nord-Karolina. Das erstere Produkt läßt sich leichter verarbeiten und wird daher bevorzugt. Der Monazit ist im wesentlichen

ein Phosphat des Cers und verwandter seltener Erden, enthält aber außerdem Kieselsäure, Titansäure und in Mengen von 1—6% Thorerde. Nachdem er durch Schlämmen aufbereitet ist, wird der Sand mit konzentrierter Schwefelsäure digeriert. Man erhält so eine schwefelsaure Lösung der seltenen Erden, aus welcher man mit Oxalsäure die unlöslichen oxalsauren Salze der Erden niederschlägt. Die komplizierten Einzelheiten der weiteren Trennungsv erfahren können hier nicht besprochen werden. Erwähnt muß aber werden, daß große Mengen von Cer und ähnlichen Erden nicht abgeschieden werden, weil eine praktische Verwendung dafür bis jetzt fehlt. Das Thor und ein Teil des Cers werden schließlich als Nitrate gewonnen. Mit Lösungen der letzteren in dem oben angegebenen Mischungsverhältnis werden die Glühstrümpfe imprägniert. Nach dem Verkohlen des Gewebes besteht dann der Glühstrumpf aus Thoroxyd ThO_2 und Ceroxyd CeO_2 .

Cyanverbindungen.

Von den Derivaten der giftigen Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) CNH haben technische Bedeutung

das Cyankalium KCN

„ gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$

„ rote „ (Ferri „) $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$

„ Berlinerblau $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$

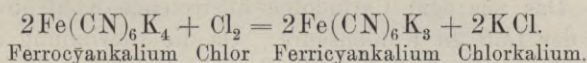
Das gelbe Blutlaugensalz, aus welchem das Berlinerblau, das rote Blutlaugensalz und früher auch das Cyankalium hergestellt wurden, wurde von alters her durch Schmelzen von stickstoffhaltigen tierischen Abfällen wie Horn, Hufe, Klauen, Haare, Wollabfälle mit Pottasche und Eisen (oder auch Spateisenstein) gewonnen. Bei diesem Schmelzprozeß muß der Zutritt sauerstoffhaltiger Flammengase vermieden werden. Aus der Schmelze laugt man mit heißem Wasser das gelbe Blutlaugensalz $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ aus und reinigt es durch Umkristallisieren aus Wasser. Der unlösliche kohlehaltige Rückstand dient ähnlich der Knochenkohle als Entfärbungsmittel („Schwärze“ oder „Satzpulver“).

Schon bei Besprechung der Leuchtgasfabrikation (S. 144) wurde erwähnt, daß das Leuchtgas (und demnach auch die Koksofengase) als Quelle für die Gewinnung von Cyanverbindungen wichtig sind. Die Gasreinigungsmasse enthält neben Schwefel Rhodanammonium, Ferrocyanammonium und Berlinerblau und nach einem Vorschlag von Bueb, dessen Durchführung bereits begonnen hat, ist es zweckmäßig das Leuchtgas vor der Entschwefelung in den mit Eisenhydroxyd beschickten Gasreinigungsapparaten mit einer Lösung von Eisensalz zu waschen. Hier bilden sich alsdann die erstgenannten Salze (und zwar entspricht deren Menge nach Bueb pro 1 cbm Leuchtgas 7,4 g

Ferrocyankalium bei englischen und 4 g Ferrocyankalium bei ober-schlesischer Steinkohle), während die Gasreinigungsmasse frei von Cyanverbindungen bleibt und daher einen höheren Schwefelgehalt besitzt.

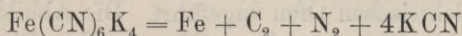
Für die Verarbeitung dieser Produkte, welche natürlich bei dem Buebschen Verfahren eine einfache ist, hat man vorläufig noch überwiegend mit der alten Sorte von Gasreinigungsmasse also einem Gemenge von Eisenoxyd mit Schwefel und Cyansalzen zu rechnen. Zuweilen extrahiert man zur Gewinnung von Schwefel diese Masse mit Schwefelkohlenstoff. Im anderen Falle dient die Masse zur Schwefelsäurefabrikation, nachdem ihr zuvor die Cyansalze entzogen wurden. Zu letzterem Zweck laugt man erst mit warmem Wasser die löslichen Salze aus und erhält aus dieser Lösung vor allem Rhodan-ammonium $\text{CNS} \cdot \text{NH}_4$. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Kalkmilch, welche das Berlinerblau unter Bildung von wasserlöslichem Ferrocyancalcium zersetzt. Die Lösung dieses Salzes wird mit Chlor-kaliumlösung erhitzt, wobei das unlösliche Doppelsalz $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{CaK}_2$ ausfällt. Dasselbe wird mit Pottaschelösung digeriert und so neben einem Niederschlag von kohlen-saurem Kalk eine Lösung von Ferro-cyankalium erhalten, welche zur Kristallisation gebracht wird.

Durch Oxydation von Ferrocyankalium mit Chlor, welches in seine wässrige Lösung eingeleitet wird, erhält man Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz):



Das Ferrocyankali gibt mit Eisenchloridlösung einen blauen Niederschlag: das Berlinerblau, in welchem die Kaliumatome des ersteren Salzes durch Ferri-Jonen ersetzt sind. Dieser schöne und wichtige Farbstoff kommt auch als Pariserblau, Stahlblau, Preußisch- und Sächsischblau, Waschblau, in kupferglänzenden Stücken in den Handel. Ein ähnlicher Farbstoff, das Turnbills Blau wird aus Ferricyankaliumlösungen durch Fällen mit Eisenvitriol (Ferrosulfat) hergestellt. Tränkt man Papier mit Lösungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid und setzt das Papier behufs Gewinnung der Licht-pause einer Zeichnung der Einwirkung des Lichts aus, so findet an den der Einwirkung der Lichtstrahlen ausgesetzten Stellen eine Reduktion von Eisenchlorid zu Eisenchlorür mithin eine Blaufärbung des Papiers statt. Man erhält so die Zeichnung weiß auf blauem Grund.

Auch das Cyankalium kann man aus Ferrocyankalium und zwar durch Schmelzen des entwässerten Salzes darstellen.

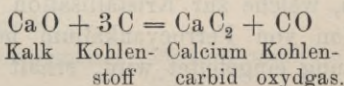


Seitdem indes das Cyankali nicht nur in der Photographie (als Lösungsmittel für Silbersalze) und in der Galvanoplastik (zur Darstellung vieler

Cyandoppelsalze (vergl. S. 131), sondern auch in einer Großindustrie, nämlich bei der Goldgewinnung in Transvaal (S. 114), umfangreiche Verwendung findet, hat man sich vielfach bemüht, das Cyankalium auf einfachere Weise zu erzeugen. Am wichtigsten dürfte wohl das in der Fabrik von Vorster und Grüneberg benutzte synthetische Verfahren sein, wonach man Ammoniakgas durch stehende Retorten leitet, in welchen ein Gemenge von grobem Holzkohlenklein und kohlen-saurem Alkali auf Dunkelrotglut erhitzt ist. Die Reaktionsmasse läßt man in Sammelbehälter ab und laugt mit Wasser systematisch aus. Durch Zusatz von Pottasche bringt man das Cyankali zum Auskristallisieren; man schleudert es ab und reinigt durch Umkristallisieren. Ähnlich wird auch Cyannatrium erzeugt. Neuere Bestrebungen gehen dahin, aus dem S. 58 genannten sog. Kalkstickstoff Cyankali zu erzeugen.

Calciumcarbid und Acetylen.

Die Rohstoffe der Carbidfabrikation sind Ätzkalk und Koks, welche bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens nach der Gleichung



reagieren. Das aus dem Carbidofen austretende Kohlenoxydgas verbrennt an der Luft zu Kohlensäure. Da die Gewinnung des Carbids ein elektrochemischer oder richtiger gesagt, ein elektrothermischer Prozeß ist, bei welchem durch den elektrischen Lichtbogen in dem Carbidofen eine sehr hohe Temperatur erzeugt und während des Betriebes erhalten werden muß, so ist die elektrische Energie der wesentlichste Faktor, welcher die Selbstkosten eines Carbidwerkes bestimmt. Die Carbidwerke sind also zurzeit an billige und große Wasserkräfte gebunden, wie sie sich in den Alpen, in Skandinavien, am Niagarafall usw. finden. Bei der weiten Entfernung, welche z. B. deutsche Koks zurücklegen müssen, um die Carbidwerke der Schweiz zu erreichen, ist von selbst reinste Qualität der Koks angebracht, aber auch im Interesse eines hochprozentigen, reichliche Ausbeute an Acetylen liefernden Carbids geboten. Ebenso muß der Kalk sehr rein, insbesondere arm an Magnesia, Schwefel und Phosphor sein, damit das Acetylen nicht zuviel Schwefelwasserstoff bezw. Phosphorwasserstoff enthält. Kalk und Koks in nußgroßen Stücken zerkleinert und möglichst innig gemischt werden durch Transport-schnecken dem elektrischen Ofen zugeführt. Die Abbildung (Fig. 108) zeigt die Ansicht eines solchen Ofens. Derselbe bildet einen quadratischen Kasten, dessen Wände ähnlich denjenigen der Bessemerbirne aus Schamotte bestehen. Als Elektroden dienen einerseits der

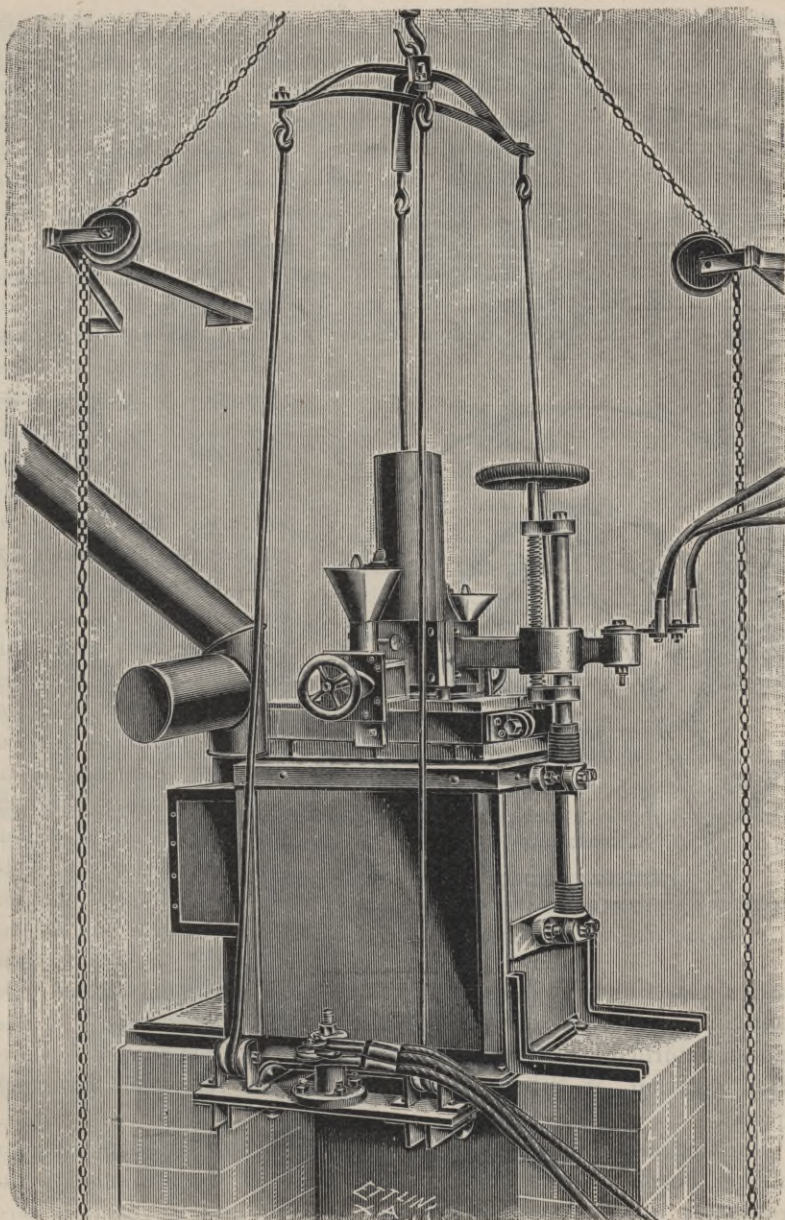


Fig. 108. Elektrischer Ofen zur Blockcarbidfabrikation

in der Abbildung sichtbare obere Kohlenstab in kupfernen Leisten gefaßt, welchen durch Kabel der Strom zugeführt wird. Andererseits besteht der Boden des Ofens, der sog. Elektrodenwagen aus

einem Gemenge von Koks klein und Öl, welches in der Hitze des Ofens zu einer festen, den Strom, (welcher durch Kupferkabel abgeleitet wird) gut leitenden Masse erstarrt. Der Elektrodenwagen wird von unten an den Ofen durch eine Hebelvorrichtung gedrückt. Man erzeugt zunächst zwischen dem Elektrodenwagen und der oberen Elektrode, welche sich senken und heben läßt, einen elektrischen Lichtbogen. Sodann schüttet man ein wenig Kalk- und Koks Mischung in den Ofen, welche durch den Lichtbogen auf den Elektrodenwagen festgeschmolzen werden, die sog. Blockbasis bildend. Jetzt füllt man den Ofen mit der genannten Mischung und hebt die obere Elektrode in dem Maße, wie sich auf der Blockbasis

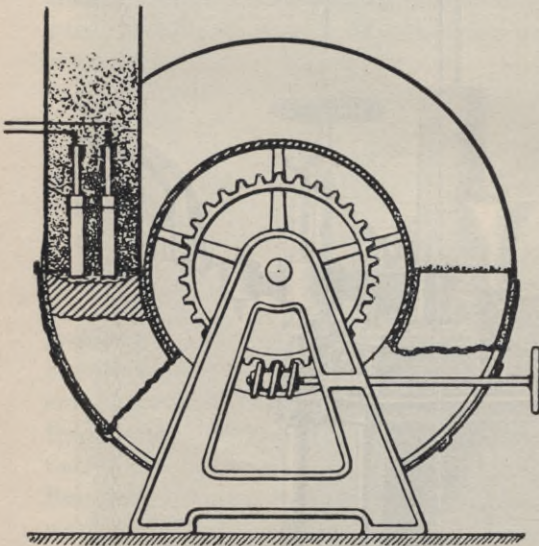


Fig. 109. Horryofen zur Carbidfabrikation.

weiteres Carbid als weißglühende, teigartige Masse ansetzt. Durch kontinuierliche Zufuhr der Mischung bleibt der Ofen mit der letzteren angefüllt, bis endlich der Carbidblock zu hoch geworden ist. Man stellt den Strom ab, wartet einige Zeit und senkt alsdann den Elektrodenwagen und mit ihm den noch weißglühenden Block aus dem Ofen herab; mit ihm fallen aber auch die sog. Rückstände heraus, das sind Teile der Kalk-Koksmischung, welche zwischen dem Carbidblock und der Schamottewand

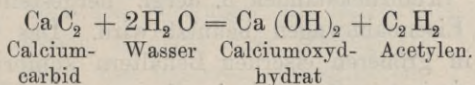
gesessen haben und die Zerstörung der letzteren verhindert haben. Der erkaltete Carbidblock wird von anhaftenden Rückständen — diese wandern natürlich bei nächster Gelegenheit in den Ofen zurück — durch Putzen getrennt, in Stücke geschlagen und in verlöteten Trommeln verpackt.

Im Gegensatz zu diesen Öfen für Blockcarbid hat man Öfen von ähnlicher Form konstruiert, in denen flüssiges Carbid erzeugt und abgestochen werden kann. Diese Öfen arbeiten also bei noch höherer Temperatur, also auch mit höheren Stromkosten. Das Abstichcarbid braucht indes nicht geputzt zu werden.

Einen Schritt weiter sind die Amerikaner gegangen, welche den in Fig. 109 abgebildeten Ofen benutzen, um Carbid in kontinuierlichem Betrieb zu erzeugen. Die von der Union Carbide Co. in ihrem am

Niagarafall gelegenen Carbidwerk benutzten Horryöfen haben die Form eines großen Rades, welches in sehr langsamer Rotation sich befindet. Der äußere Mantel dieses Rades hat 3,5 m Durchmesser. Der ringförmige Raum, welcher von diesem Mantel einerseits und einem kleineren von den Speichen des Rades getragenen inneren Mantel andererseits begrenzt wird, hat eine Weite von etwa $1\frac{1}{2} \times 1$ m. In diesem ringförmigen Raum wird das Carbid in folgender Weise erzeugt. Da der äußere Mantel nicht aus einem Stück, sondern aus einzelnen abnehmbaren eisernen Platten besteht, so richtet man es stets so ein, daß der in 3 Tagen sich einmal um seine Achse drehende Ofen auf der Unterseite durch die Platten geschlossen, auf der Oberseite aber offen ist. Man kann also, wie die Zeichnung erkennen läßt, links durch ein weites Rohr das gepulverte Kalk-Koksgemenge kontinuierlich zuführen und durch den zwischen den 2 Kohleelektroden übergehenden Lichtbogen in Carbid umwandeln. Das Carbid wird durch die Rotation des Ofens langsam von den feststehenden Elektroden entfernt, da das Rad sich an der linken Seite nach abwärts bewegt. Mit zunehmender Entfernung von den Elektroden wird das Carbid allmählich fest und erkaltet. Ist nach $1\frac{1}{2}$ Tagen das links an den Elektroden erzeugte Carbid rechts in gleicher Höhe angekommen, so ist es kalt. Man öffnet dort die Platten und schlägt den Carbidkuchen durch Preßluftschlämmer heraus. Die Bewegung des Ofens wird automatisch durch den elektrischen Strom reguliert.

Das Calciumcarbid kommt in luftdicht schließenden Trommeln in den Handel, da es durch Wasser, also auch durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Die Einwirkung des Wassers auf das Carbid liefert neben Kalkhydrat das Acetylen, ein Gas, welches an der Luft entzündet eine kleine ruhige und sehr schön leuchtende Flamme liefert:



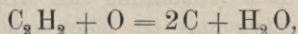
Da das Acetylen das einzige Verwertungsprodukt des Carbids ist, so wird bei dessen Verkauf eine minimale Anzahl von Litern (in der Regel 300 Liter) Acetylen garantiert, welche 1 kg Carbid liefert. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle die zahlreichen Apparate zu schildern, welche man konstruiert hat, um das Carbid rationell und ohne Nachentwicklung nach Abstellung des Apparats mit Wasser zu zersetzen. Das rohe Acetylgas ist mehr oder weniger unrein und pflegt Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten. Die Menge der ersteren Verunreinigung ist sehr gering, wenn das Carbid aus phosphorarmen Rohstoffen hergestellt wurde. Die Reinigung kann sich dann darauf beschränken, daß man dem Wasserbehälter, in welchen man bei Benutzung eines sog. Einwurf-

apparats das Carbid einführt, wenig Chlorkalk zusetzt. Der sich bildende Phosphorwasserstoff wird durch dieses Agens oxydiert. Der Schwefelwasserstoff wird bei richtiger Arbeitsweise ebenfalls durch die im Entwicklungsgefäß gebildete Kalkmilch absorbiert. Der Rest wird in einem mit Kalkmilch beschickten Waschapparat zurückgehalten, welcher gleichzeitig das Ammoniak absorbiert. Andere Reinigungsmittel für das Rohacetylen sind die als „Heratöl“ bezeichnete Chromsäuremasse Ullmanns, das wesentlich aus Chlorkalk bestehende „Acagin“ und „Puratylen“, sowie die Kupferchlorürmasse Franks, das „Frankolin“.

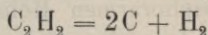
Die außerordentliche Energie, mit welcher Acetylen zu explodieren vermag, hat die Einführung der Acetylenbeleuchtung sehr erschwert. Beispielsweise pflanzt der Zerfall des in Stahlflaschen verflüssigten Acetylen in Kohlenstoff (Ruß) und gasförmigen Wasserstoff, welcher erfolgt, wenn an einer Stelle etwa durch eine Stichflamme die Wand der Bombe erhitzt wird, sofort explosionsartig durch die ganze Masse fort. Ungeheuer heftige Explosionen dieser Art haben alsbald zu einem Verbot der Verflüssigung von Acetylen geführt. Man hat dann allerdings gefunden, daß Kieselgur, in welcher man unter Zusatz von Aceton das flüssige Acetylen kondensiert hat, die Fortpflanzung der genannten Zersetzung durch die ganze Stahlflasche verhindert, ähnlich wie Kieselgur dem Nitroglycerin seine große Gefahr nimmt; und darauf ist in England und Frankreich die Verflüssigung des Acetylen in mit Kieselgur beschickten Stahlflaschen erlaubt worden. Immerhin sind Explosionen nach Art der Leuchtgasexplosionen, d. h. Entzündungen von Gemengen von Acetylen und Luft gefährlich und große Vorsicht bei Bedienung von Acetylenapparaten in Privathäusern daher angebracht.

Bemerkenswert ist die Verwendung des Acetylen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Ölgases, welches durch Überhitzung von Braunkohlenteerölen, Erdölrückständen u. dergl. hergestellt und zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen benutzt wird. Das Ölgas wird zu diesem Zweck in größeren eisernen Behältern komprimiert und aus diesen in komprimiertem Zustande in die unter den Eisenbahnwagen befindlichen Behälter übergefüllt. Vor der Kompression wird dem Ölgas eine bestimmte Menge Acetylen hinzugefügt. Die Kompression dieses Gemenges ist gefahrlos.

Das Acetylen wird, abgesehen von seiner Verwendung als Leuchtstoff, auch zur Rußfabrikation benutzt, indem man es bei mangelndem Luftzutritt verbrennt:



oder indem man es in komprimiertem Zustande für sich allein explodieren läßt, wobei nach der Gleichung



Wasserstoff nebenbei entsteht.

Der Konsum Deutschlands an Calciumcarbid beträgt nach einer Schätzung 11000 t pro Jahr, doch sind die Angaben über Produktion und Konsum dieses Produkts, wie dies bei der erheblich zu großen Erzeugungsfähigkeit der bestehenden Carbidwerke nicht Wunder nehmen kann, sehr widerspruchsvoll und unsicher.

Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff wird durch Überleiten von dampfförmigem Schwefel über glühende Holzkohle oder Koks dargestellt. Es ist also notwendig die Holzkohle oder Koks, welche in nußgroßen Stücken angewandt werden, in Retorten zu erhitzen. Die Abbildung (Fig. 110) zeigt die übliche Apparatur. Die Retorte besteht aus dickwandigem Gußeisen. Da das Eisen auf der Innenseite der Retorte bei der hohen Temperatur Schwefel aufnimmt, auf der Außenseite aber durch die Flamme nach und nach verbrannt wird, so ist der Verschleiß an Retorten ein starker. Die Holzkohle bezw. Koks werden von oben chargiert. Der Schwefel wird durch den unteren Ansatz der Retorte in flüssigem Zustand zugeführt, dieser Ansatz erlaubt auch die Asche, welche die Holzkohle enthält, von Zeit zu Zeit zu entfernen. Die Retorte wird von den Flammen der auf einem Planrost verbrennenden Kohlen auf Kirschrotglut erhitzt. Mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen entweicht auch überschüssiger Schwefeldampf, welcher größtenteils in dem Schwefelfang sich kondensiert. Der sehr niedrig siedende Schwefelkohlenstoff ist schwer zu verdichten. Man erzielt zwar durch geeignete Kühler, daß sich die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs in einer Vorlage kondensiert. Aber die aus der Vorlage austretenden Gase enthalten noch viel Schwefelkohlenstoffdampf, welchen man gewinnt, indem man den Öleiniger mit fetten Ölen berieselt. Man erhält also in diesem Apparat eine Lösung von Öl in Schwefelkohlenstoff und kann den letzteren abdestillieren. Die aus dem Öleiniger austretenden schwefelwasserstoffhaltigen Gase passieren noch einen mit Kalk oder Eisenoxydhydrat beschickten Gasreiniger, ehe sie in die Atmosphäre entweichen.

Der auf diese Weise erhaltene Schwefelkohlenstoff wird zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffgases mit Kalkmilch gewaschen und sorgfältig fraktioniert, um übelriechende Verunreinigungen zu entfernen.

Mit großem Vorteil kann Schwefelkohlenstoff nach Taylor¹⁾ elektrothermisch hergestellt werden, sofern billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Man erhitzt Koks im elektrischen Licht-

1) Vergl. den Bericht Habers über die elektrochemische Technik der Vereinigten Staaten, Zeitschrift für Elektrochemie 1903, 399.

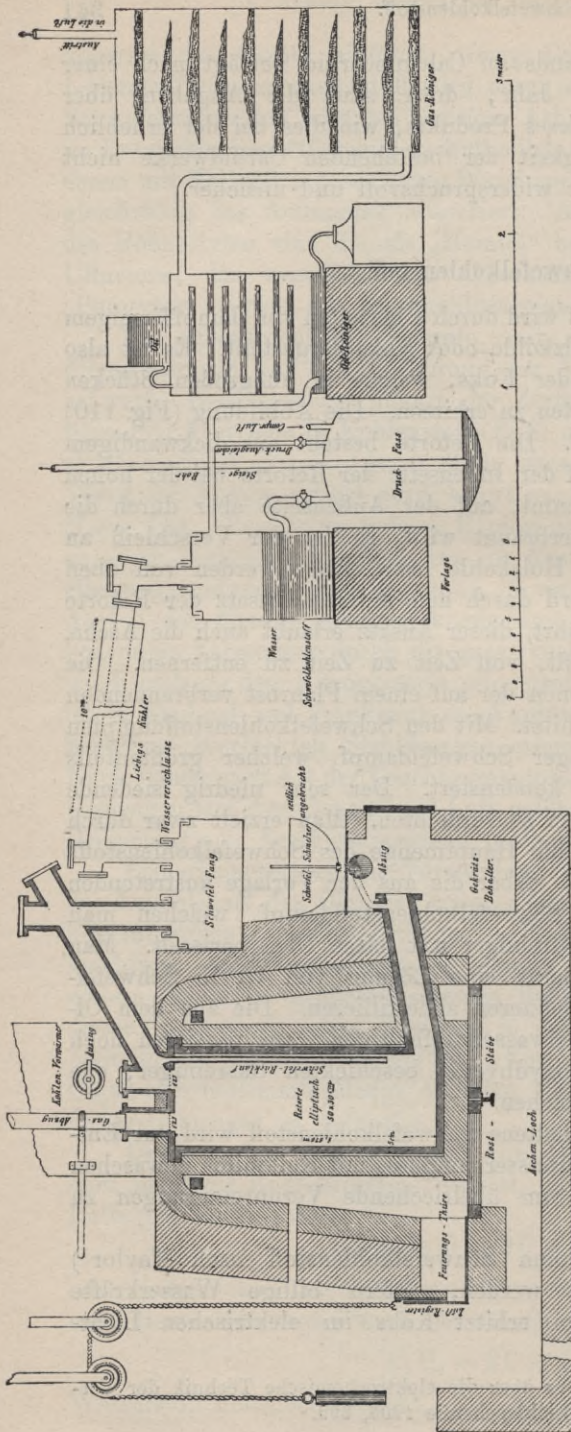


Fig. 110. Singers Apparat zur Schwefelkohlenstofffabrikation.

bogen unter Zutritt von Schwefeldämpfen in einem kontinuierlich arbeitenden Ofen. Da dieser Ofen aus Schamotte besteht, so fällt die kostspielige Auswechslung der Retorten fort.

Der Schwefelkohlenstoff hat bei niederm Siedepunkt ($46,5^{\circ}$) ein außerordentlich großes Lösungsvermögen für viele Stoffe. Er dient daher zum Extrahieren des Schwefels aus Schwefelerzen und Gasreinigungsmasse, von Fetten und Ölen aus Samen und Fruchtkernen sowie aus Preßkuchen von solchen (vergl. S. 296), aus Knochen und aus gebrauchter Putzwolle u. dergl., zum Entfetten von Hanf, Flachs, Baumwolle und Wolle, zum Extrahieren von Asphalt aus bituminösen Gesteinen. Auch zum Vertilgen von Ungeziefer z. B. des Kornwurms auf Speichern und der Reblaus in Weinbergen wird Schwefelkohlenstoff benutzt. Derselbe ist ferner das Rohmaterial zur Fabrikation des Chlorkohlenstoffs (CCl_4) und der S. 283 erwähnten Viskose (Cellulosexanthogenat).

Sachregister.

- Abstichcarbid 338.
Abwässer, Beseitigung 8.
Abwässerbeseitigung, biologisches System 9.
Acagin 340.
Acetessigäther 215.
Aceton 165.
Acetylcellulose 283.
Acetylen 339.
Ackerprozeß 53.
Adeps lanae 301.
Adjektive Färbung 322.
Akkumulatorensäure 332.
Albumin 310.
Aldohexosen 219.
Alizarinblau 208.
Alizarinfabrikation 207.
Alizarinorange 209.
Alizarinrot S. 209.
Alkaloide 286.
Aluminium 124.
Aluminium, Statistik 126.
Aluminiumbronze 129.
Amalgam 118.
Amalgame 129.
Amidieren 189. 190.
Amidonaphtolsulfosäure 193.
Ammoniak, schwefelsaures 150.
Ammoniaksodaprozeß 31.
Ammoniumsulfat, Statistik 150. 215.
Amylacetatlampe 145.
Amylalkohol 269.
Anhydrid 37.
Anilin 190.
Anilinblau 203.
Anilinöl, Statistik 215.
Anilinschwarz 211.
Anilinschwarz, Erzeugung auf der Faser 321.
Anionen 43.
Anis 289.
Anode 43.
Ansieden 131.
Anthracenbraun 209.
Anthracenöl 186.
Anthrachinon 196.
Anthrachinonblau 209.
Anthrachinonfarbstoffe 207.
Anthranilsäure 213.
Anthrapurpurin 209.
Antichlor 241.
Antimon 123.
Antipyrin 215.
Apfelwein 249.
Appretur 326.
Arabinose 218.
Arsen 122.
Arsenige Säure 123.
Arsenikalkies 122.
Ascosporen 258.
Asellinsäure 299.
Ätherische Öle 288.
Ätzen 325.
Ätzen des Glases 69.
Auerlicht 145.
Auripigment 122.
Autoklaven 190.
Azocarmin 210.
Azofarbstoffe 200.
Backhausmilch 311.
Ballistit 278.
Bankzinn 120.
Bariumsalze 332.
Bariumsuperoxyd 156. 333.
Barytweiß 332.
Bäuchen 320.
Baumöl 297.
Baumwolle 318.
Baumwollsamensöl 297.
Bauxit 124.
Beizen (in der Färberei und Druckerei) 322.
Beizen von Metallen 132.
Benzalchlorid 194.
Benzaldehyd 194.
Benzidin 193.
Benzin 174.
Benzobraun 202.
Benzoë 292.
Benzoessäure 194.
Benzoessäuresulfid 216.
Benzol, Abscheidung aus Koksofengasen 151.
Benzol, Reinigung 185.
Benzonitril 194.
Benzotrichlorid 194.
Benzylchlorid 194.
Bergamottöl 291.
Bergkristall 63.
Berieselungskühler 256.
Berlinerblau 335.
Berlinerblau, Erzeugung auf der Faser 321.
Bessemerbirne 94.
Betriebsspannung 45.
Biebricher Scharlach 202.
Bier, chemische Zusammensetzung 257.
Bier, Produktion und Konsum 258.

- Bierbrauerei 250.
 Biskuitware 77.
 Bittermandelöl (künstliches) 194.
 Bittersalz 41.
 Bitumen 136. 167. 294.
 Blanc fix 332.
 Blattmetall 327.
 Blauholz 287.
 Blei 109.
 Blei, Statistik 116.
 Bleichen von Geweben 319.
 Bleichen der Papiermasse 241.
 Bleichromat 332.
 Bleichromat, Erzeugung auf der Faser 321.
 Bleiglanz 109.
 Bleiglätte 328.
 Bleikammerprozeß 19.
 Bleiseifen 304.
 Bleiweiß 328.
 Blicksilber 112.
 Blockcarbid 336.
 Blutlaugensalz 334.
 Bombonnes 28.
 Borax 61.
 Borazit 61.
 Boronatrokalzit 61.
 Borsäure 61.
 Borsäurehaltiges Glas 69. 70.
 Bouquetstoffe 261.
 Branntweinbrennerei, Statistik 271.
 Braugerste 250.
 Brauneisenstein 85.
 Braunkohlen 135.
 Braunkohlenproduktion 137.
 Braunkohlenteer 166.
 Braunstein 33. 68. 129.
 Brechweinstein, Verwendung in der Färberei 322.
 Bremerblau 330.
 Brennstoffe 132.
 Brillantalarinblau 210.
 Britanniametall 130.
 Brom 40.
 Bronze 127.
 Bronzefarben 327.
 Brot, Vorgang beim Backen 245.
 Brünieren des Eisens 132.
 Buebsches Verfahren 144. 334.
 Bunsenbrenner 145.
 Butter 311.
 Cachou de Laval 210.
 Calcarone 11.
 Calciumcarbid 336.
 Calciumcyanamid 58.
 Calciumsaccharat 227.
 Caliche 54.
 Campecheholz 287.
 Campher 290.
 Campheröl 291.
 Capriblau 210.
 Carbidofen 336.
 Carbonisieren von Geweben 318.
 Carborundum 62.
 Carminrot 288.
 Carnallit 38.
 Castner-Kellner-Zelle 52.
 Catechu 287.
 Celluloid 275.
 Cellulose 235.
 Cellulosexanthogenat 283.
 Cement 80.
 Cementieren 99.
 Ceresin 170.
 Ceroxyd 333.
 Cetylalkohol 295.
 Chagrinleder 313.
 Chanceverfahren 30.
 Chappeseide 317.
 Chaptalisieren 262.
 Chilisalpeter 54.
 Chinagras 319.
 Chinin 286.
 Chinolinbasen 186.
 Chinovose 218.
 Chlor 33.
 Chlorat 48.
 Chlorbarium 332.
 Chlorierende Röstung 109.
 Chlorkalium 39.
 Chlorkalk 35.
 Chlorkohlenstoff 341.
 Chlormagnesiumlaugen 40.
 Chlornatrium 25.
 Chlorophyllkörner 216.
 Chlorsaures Kali 36.
 Chlorschwefel, Verwendung zum Vulkanisieren 293.
 Cholesterin 299. 300.
 Chromeisenstein 331.
 Chromfarben 331.
 Chromophore Atomgruppen 203.
 Chromoxyd 332.
 Chromsaures Natron 197.
 Chromstahl 98.
 Citronenöl 291.
 Citronensäure 286.
 Cochenille 287.
 Cölestin 333.
 Coppéescher Koksofen 146.
 Cori 313.
 Cottonöl 297.
 Couleurfabrikation 247.
 Cowper-Apparate 88.
 Creponne-effekt 326.
 Crûs 318.
 Cuits 318.
 Cumol 185.
 Cyanidverfahren der Goldextraktion 114.
 Cyankalium 335.
 Cyanverbindungen 334.
 Dämpfapparat 325.
 Dämpfer 263.
 Dachlack 187.
 Dachpappe 180.
 Dammarharz 292.
 Deaconverfahren 34.
 Deckkraft 327.
 Dekoktionsverfahren 255.
 Dellwik-Fleischer-System der Wassergaserzeugung 155.
 Denaturierung des Spiritus 270.
 Dextrin aus Stärke 244.
 Dextringummi 244.
 Diafragmen 49.
 Diamantschwarz 202.
 Diamidodiphenylmethan 205.
 Diamingrün 202.
 Diastase 247. 251.
 Diazotieren 200.
 Dickmaische 255.

- Dieselmotoren 161.
 Diffusionsbatterie 222—
 225.
 Dimethylanilin 190.
 Dinasteine 63. 75.
 Dinitrobenzol 189.
 Dioxyanthrachinon 207.
 Diphenylaminfarbstoffe
 209.
 Disaccharide 218.
 Dötschprozeß 108.
 Druckerei 324.
 Düngemittel, künstliche
 58.
 Dynamit 273.
 Edelfäule der Trauben 261.
 Egrainieren der Baum-
 wolle 319.
 Eichenrinde 314.
 Eikonogen 216.
 Eisen 84.
 Eisen, schmiebares 91.
 Eisenerze 84.
 Eisenerzproduktion 100.
 Eisenportlandcement 81.
 Eisessig 166.
 Eisrot 201. 325.
 Elektrochemische Koch-
 salz- bezw. Chlorka-
 liumzerlegung 42.
 Elektroden 43.
 Elektrolyse 42.
 Elektrolyte 42.
 Elektrolytischer Trog 43.
 Elektrolytkupfer 107.
 Elektronen 43.
 Elmoreverfahren 107.
 Emulsin 247.
 Enlevagen 325.
 Entflammungspunkt des
 Petroleums 175.
 Entzündungstemperatur
 158.
 Enzyme 311.
 Erdgas 176.
 Erdnußöl 297.
 Erdölindustrie 171.
 Erdölproduktion 176.
 Erdwachs 170.
 Eruca säure 295. 297.
 Espartogras 237.
 Essenzen, Messinaer und
 Kalabreser 290.
 Essiggärung 271.
 Essigsäure 166.
 Extrakte (Gerbstoff-
 lösungen) 314.
 Extraktionsapparat nach
 Dombrain 296.
 Färben (in der Gerberei)
 315.
 Färberei 320.
 Farbstoffe, anorganische
 327.
 Fahlerz 103.
 Fahlerze 122.
 Faktis 293.
 Fayence 72.
 Feinspritaumat nach
 Ilges 266.
 Feldmannscher Apparat
 149.
 Feldspat 71.
 Fenchel 289.
 Fermente 247.
 Ferricyankalium 335.
 Ferrocyanium 334.
 Ferromangan 90.
 Ferrosilicium 90.
 Pesca-Verfahren der
 Weizenstärkefabrika-
 tion 234.
 Fette, pflanzliche 294.
 Fette, tierische 298.
 Feuerungsanlagen 158.
 Feuerungsanlagen für
 flüssige und gasförmige
 Brennstoffe 160.
 Feuervergoldung 131.
 Fibroin 317.
 Filterpresse 223.
 Firnisindustrie 309.
 Flachs 319.
 Flavopurpurin 209.
 Florit 317.
 Fluorammonium in der
 Spiritusindustrie 264.
 Fluoren 186.
 Fluorescein 206.
 Flüsse, Selbstreinigung 8.
 Flüssige Luft 157.
 Formaldehyd 166.
 Formaldehyd, Verwen-
 dung bei der Fuchsin-
 fabrikation 205.
 Fornelli 11.
 Forsunka 161.
 Franklin 340.
 Fuchs 158.
 Fuchsin 203.
 Fuchsin schmelzkessel
 204.
 Fucose 218.
 Fumarole 61.
 Fuselöl 265. 269.
 Galaktose 219.
 Galläpfelgerbsäure 286.
 Gallazin 210.
 Gallisieren 262.
 Gallocyanin 210.
 Gallusgerbsäure 314.
 Galmei 117.
 Galvanoplastische Ver-
 fahren 131.
 Gampi 237.
 Gänsefett 299.
 Ganzzeugholländer 241.
 Gärbottiche der Spiritus-
 fabriken 264.
 Garnierit 120.
 Gärungsgewerbe, Über-
 sicht 249.
 Gasfeuerungen 161.
 Gasmotoren 161.
 Gasreinigungsmasse 144.
 Gasselbstzunder 23.
 Gaswage 163.
 Gay-Lussacturm 20.
 Gelatinedynamit 278.
 Gelholz 287.
 Generatorgas 152.
 Gerberei 314.
 Gerbstoffe 313.
 Gespinnstfasern 317.
 Gichtgas 88.
 Glanzstoff siehe künst-
 liche Seide.
 Glas 65.
 Glaserkitt 310.
 Glashafen 66.
 Glassorten für optische
 Instrumente 70.
 Glasur 77.
 Glaubersalz 41.
 Glockenverfahren 51.
 Gloverturn 20.
 Glühstrümpfe 334.
 Glycerin 305. 307.
 Gold 113.

- Gold, Statistik 116.
 Goldglätte 328.
 Goldmünzen 129.
 Goldschwefel 331.
 Gradierwerke 26.
 Graphittiegel 127.
 Graukalk 165.
 Grauspießglanz 123.
 Griffiths Weiß 331.
 Grubengas 136.
 Grubengerbung 315.
 Grudekoks 167.
 Grundwasser 3.
 Grünmalz 251.
 Grünspan 330.
 Grünstein 327.
 Guano 57.
 Guignets Grün 332.
 Gulose 219.
 Guttapercha 293.

Hämatein 287.
Hämatoxylin 287.
Hammeltalg 299.
Hanf 319.
Hanföl 297.
Hargreavesverfahren 28.
Hartblei 124. 130.
Hartlot 130.
Hartpech 187.
Hartporzellan 72.
Harze 292.
Harzessenz 292.
Heferasen 258.
Heizwert von Holz und Kohlen 139.
Heizwert von Koks 149.
Heizwert von gasförmigen Brennstoffen 156.
Heizwertbestimmung 139.
Hemlocktanne 314.
Henzescher Dämpfer 263.
Heratol 340.
Hochofen 85.
Hochofenschlacke 90.
Hofmannscher Ringofen 73.
Holländer 240.
Holländer, Verwendung bei der Fabrikation der Schießbaumwolle 276.
Holz (Zusammensetzung) 134.
Holzkohle 140.
- Holzschleifnehl zum Entfärben von Zuckerlösungen** 230.
Holzschliff 237.
Hopfen 250.
Hopfenextrakt 250.
Hopfenseiher 256.
Horryofen 338.
Hydraulische Presse 295. 296.
Hydrolytische Spaltung von Kohlenhydraten 243. 244.
Hypochlorit 47.

Jekorinsäure 299.
Jenenser Thermometerglas 69.
Immedialfarbstoffe 211.
Indamin 210.
Indazin 210.
Indigo 323. 325.
Indigo, künstlicher 213.
Indigo, natürlicher 211.
Indophenol 210.
Infusionsverfahren 255.
Infusorienerde 63.
Inkrustierende Substanzen 237. 238.
Inversion von Kohlenhydraten 243.
Invertzucker aus Rübenzucker 248.
Jod 54.
Jonentheorie 43.
Irisviolett 210.
Juchtenleder 314.
Jute 319.

Kainit 39.
Kaliumchlorat 48.
Kaliummagnesiumsulfat 41.
Kaliumnitrat 55.
Kaliumsulfat 41.
Kalkblau 330.
Kälken der Häute 314.
Kalksaccharatverfahren 228.
Kalkseifen 301. 304.
Kalkstickstoff 58.
Kalkverseifung der Fette 305.
Kalorimeter 139.
- Kammersäure** 20.
Kaolin 76.
Karamel 247.
Karbazol 186.
Karbolineum 186.
Karbolkalk 186.
Karbolöl 185.
Karbolsäure 186.
Karburieren 145.
Kartoffel, Zusammensetzung 232.
Käse 311.
Kasein 310.
Kathigenfarbstoffe 211.
Kathode 43.
Kationen 43.
Kautschuk 292.
Keimen der Gerste 251.
Keimtrommel 252.
Keratin 318.
Kernseife 303.
Kesselstein 5.
Ketohexosen 219.
Kienöl 290.
Kiesbrenner 15.
Kieselgur 63.
Kieselgur, Verwendung bei der Dynamitfabrikation 273.
Kieselsäure 63.
Kieselsinkerz 117.
Kieserit 38.
Kiesfilter 4.
Kilowattstunde 45.
Kistenzucker 246.
Klärteiche 8.
Kleber 233.
Klotzen 325.
Knochen 312.
Knochenkohle 312.
Knochenkohle zur Entfärbung der Zuckerlösungen 229.
Knochenmehl 57.
Knochenöl 299.
Knöllchenbakterien 58.
Kobalt 122.
Kochsalz 25.
Kochsalz, denaturiert 27.
Kognak 249.
Kohlenhydrate 218.
Kohlenstoffsteine 75.
Kokerei 146.
Kokosnußöl 297.

- Kokspreße 147.
 Kolkothar 328.
 Kolonnenapparat 183.
 Kolophonium 292.
 Kolophonium, Verwend-
 ung in der Seifenin-
 dustrie 302.
 Kolophonium, Verwen-
 dung zum Leimen des
 Papiers 241.
 Konditionieren der Seide
 317.
 Koniin 286.
 Konsumzucker 229.
 Kontaksubstanz 34.
 Kontaktverfahren 23.
 Kontingent der Brenne-
 reien 271.
 Konverterprozeß 94.
 Kopal 292.
 Kordit 278.
 Korduanleder 313.
 Kreolin 186.
 Kresol 185. 186.
 Kresolin 186.
 Krümpeleffekt 326.
 Kryogenfarbstoffe 211.
 Kryolith 125.
 Krystallose 216.
 Kuhmilch 310.
 Kümmel 289.
 Kunsteis aus destilliertem
 Wasser 7.
 Künstliche Seide 280.
 Kunststeine 64.
 Kunstwolle 318.
 Kupfer 102.
 Kupfer, Statistik 116.
 Kupferchlorid 34.
 Kupferkies 103.
 Kupferlasur 103.
 Kupferoxydhydrat als
 Mittel gegen den Trau-
 benpilz 260.
 Kupfer-Raffinierofen 105.
 Kupferstein 103.
 Kupfervitriol 107.
 Kuppeln 200.

 Lab 311.
 Lakmus 288.
 Lanolin 301.
 Laugenglycerin 308.
 Laurinsäure 297.

 Lauths Violett 210.
 Lebertran 299.
 Leblancsoda 29.
 Lederindustrie 313.
 Legierungen 127.
 Leichtöl 183.
 Leim 312. 313.
 Leimen des Papiers 241.
 Leimfarben 327.
 Leimgebendes Gewebe
 312.
 Leimseife 303.
 Leinen 319.
 Leinöl 297.
 Leinölfirnis 309.
 Leinölsäure 295. 297.
 Leonische Drähte 131.
 Letternmetall 130.
 Leuchtgas 142.
 Leukoverbindungen der
 Teerfarbstoffe 203.
 Leviathan 300.
 Linolensäure 297.
 Lithopone 330.
 Lohgerberei 314.
 Lupulinkörner 250.
 Luttersäule 265. 268.
 Lysol 186.

 Magermilch 310.
 Magnesia 41. 75.
 Magneteisenstein 84.
 Magnetkiese (nickel- und
 kupferhaltige) 120.
 Maischbottich für die
 Spiritusfabrikation
 264.
 Maischen in der Bier-
 brauerei 254.
 Malachit 103.
 Malachitgrün 203. 205.
 Malétrascher Plattenofen
 15.
 Maltose aus Stärke 247.
 Malzbereitung 251.
 Malzdarre 254.
 Mälzerei, pneumatische
 nach Saladin 253.
 Malzextrakt 248.
 Malzsirup 248.
 Malztenne 251.
 Malzzucker siehe Maltose.
 Mangan 129.
 Manganbister 321.

 Manganborat 62.
 Manganbronzen 129.
 Manganin 129.
 Mangankupfer 128. 129.
 Manganmessing 128.
 Mannose 219.
 Margarine 304.
 Martinprozeß 97.
 Martiusgelb 200.
 Massicot 328.
 Mastix 292.
 Mechanische Färbung
 320.
 Meerwasser 25.
 Meiler 140.
 Melasseentzuckerung 227.
 Meldolablau 210.
 Melinit 275.
 Mennige 328.
 Mercerisieren 326.
 Messing 128.
 Metallographie 100.
 Metallurgie 83.
 Methylalkohol 165.
 Methylalkohol, Verwen-
 dung zum Methylieren
 191.
 Methylenblau 210.
 Methylieren 189. 190.
 Methylphenylpyrazolon
 215.
 Methylviolett 203.
 Milchzucker 311.
 Millerit 120.
 Mineralgerberei 316.
 Mineralölfabrikation
 vergl. Braunkohlenteer.
 Mineralwässer, künst-
 liche 7.
 Mischer 95.
 Mitsumata 237.
 Mittelöl 185.
 Moebius' elektrochemi-
 sches Scheideverfahren
 113.
 Mohnöl 309.
 Molkerei 310.
 Möller 86.
 Monazitsand 333.
 Monosen 218.
 Morphin 286.
 Mörtel 80.
 Moschus, künstlicher 216.
 Most 261.

- Muscarin 210.
 Musivgold 331.
 Myrosin 247.
- Nachgärung 257.
 Naphtalin 180. 186.
 Naphtalinsulfosäuren 191.
 Naphtene 173.
 Naphtol 192.
 Naphtolgelb S 200.
 Naphtylaminsulfosäuren 193.
 Natrium 126.
 Natriumchlorat 48.
 Natriumnitrat 54.
 Natriumnitrit 56.
 Natriumsulfat 27.
 Natriumthiosulfat 31.
 Natroncellulose, Produktion 240.
 Natronseife 302.
 Natronverfahren der Cellulosegewinnung 238.
 Naturgas 176.
 Nebenprodukte der Kokerei 149.
 Nesselfasern 319.
 Neusilber 129.
 Neuwiederblau 330.
 Nickel 120.
 Nickel, Statistik 122.
 Nickelkupfer 129.
 Nickelstahl 98.
 Nickelstein 120.
 Nierenfett 305.
 Nikotin 286.
 Nilblau 210.
 Nitrieren 189.
 Nitriersäure 56.
 Nitriersäure für Nitroglycerin 273.
 Nitrierzentrifuge 276.
 Nitrit 56.
 Nitroalizarin 208.
 Nitrobenzol 189.
 Nitrocellulose 274.
 Nitrofarbstoffe 200.
 Nitroglycerin 273.
 Nitrophenol 194.
 Nitrostärke 277.
- Oberflächenveredelung der Metalle** 131.
 Übergärung 257.
- Ohioerdöl 175.
 Oker 327.
 Ökonometer 163.
 Öle, fette 294.
 Olein 296.
 Oleum 22.
 Oleomargarin 305.
 Ölfarben 327.
 Ölgas 169.
 Ölgas, acetylenhaltiges 340.
 Ölgerberei 316.
 Olivenöl 297.
 Öllackfirnisse 310.
 Ölsäure 295. 297. 299.
 Orangit 333.
 Orseille 288.
 Ottoscher Koksofen 148.
 Oxalsäure 284.
 Ozon 4.
- Palmitin 296.
 Palmitinsäure 294. 299.
 Palmkernöl 297.
 Pandermit 61.
 Papierfabrikation 240.
 Papierfabrikation, Geschichte der 236.
 Papiermaschine 242.
 Papiermaulbeerbaum 237.
 Papyrus 236.
 Paraffin 169. 170. 176.
 Paraffinöle 168.
 Paragummi 292.
 Parisergelb 332.
 Patera-Russelprozeß 114.
 Patina 132.
 Pattinsonverfahren 111.
 Pech aus Steinkohlenteer 187.
 Pepsin 247.
 Pergamentpapier 242.
 Permanentweiß 332
 Perubalsam 292.
 Petiotisieren 262.
 Pflanzenfarbstoffe 287.
 Pflanzliche Rohstoffe 216.
 Phenantren 186.
 Phenazinfarbstoffe 209.
 Phenol 185. 186.
 Phenolphthalein 206.
 Phenoxazinfarbstoffe 209.
 Phenylglycin 214.
- Phenylglycincarbonsäure 213.
 Phenylhydrazin 215.
 Phosphor 59.
 Phosphorit 56.
 Phosphorkupfer 128.
 Photogen 168.
 Phtaleine 206.
 Phtalsäureanhydrid 196.
 Pikrinsäure 194.
 Pinen 290.
 Plastizität der Tone 71.
 Platin 115.
 Platinasbest 23.
 Plattieren 131.
 Plattners Verfahren der Goldextraktion 114.
 Plessys Grün 332.
 Polyhalit 38.
 Polysaccharide 218.
 Portlandcement 81.
 Porzellan 76.
 Pottasche 41.
 Pottasche aus Melasse 229.
 Präcipitat 312.
 Puddelprozeß 92.
 Pülpe 233.
 Puratylen 340.
 Purpurin 209.
 Putzöl 186.
 Puzzuolane 82.
 Pyridin 183.
 Pyrit (Schwefelkies) 14.
 Pyrogafarbstoffe 211.
- Quark 310.
 Quarz 63.
 Quarzglas 64.
 Quebrachoholz 314.
 Quecksilber 118.
 Quecksilber, Benutzung bei der Gold- und Silbergewinnung 114.
 Quellstock 251.
 Quellwasser 2.
 Quercitron 287.
- Raffinose** 219.
 Rauchgasanalyse 163.
 Rauchlose Pulver 277.
 Rauchloses Jagdpulver 280.
 Rauchschieber 158. 159.

- Realgar 122.
 Regenhöhe 2.
 Regenwasser 2.
 Reinkultur der Hefe 259.
 260.
 Reis, Zusammensetzung 232.
 Reispapier 236.
 Reservagepapp 325.
 Residuen 173.
 Resorcinblau 210.
 Revolveröfen 30. 197.
 Rhamnose 218.
 Rhodamin 206.
 Rhodanammonium 335.
 Rhodinol 216.
 Ribose 218.
 Ricinusöl 309.
 Rieselfelder 8.
 Rindertalg 299.
 Rohanthracen 186.
 Rohbenzin 173.
 Roheisen 90.
 Roheisen, graues 90.
 Roheisenproduktion 100.
 Rohessig, Verarbeitung desselben 165.
 Rohpetroleum 173.
 Rohzuckerfabrikation 230.
 Romancement 82.
 Rosolsäure 206.
 Röstgummi 244.
 Röstöfen 15.
 Röstofen von Eichhorn und Liebig 16.
 Röstofen von Hasenklever 16.
 Röstofen, mechanischer von Frasch 16.
 Roteisenstein 84.
 Rotgiltigerz 113.
 Rotglas (Schwefelarsen) 123.
 Rotholz 287.
 Rotnickelkies 120.
 Rübenschnitzel als Futtermittel 223.
 Rübenzucker 220.
 Rüböl 297.
 Ruß aus Acetylen 340.
 Ruß aus Teerölen 187.
 Rußbildung in Feuerungsanlagen 159.
- Saccharin 216.
 Saccharobiosen 218.
 Saccharomyces cerevisiae 259.
 Safranin 210.
 Saftreinigung 224.
 Salicylsäure 195.
 Salipyrin 215.
 Salol 195.
 Salpeter 55.
 Salpetersäure 55.
 Salpetersäureester der Kohlenhydrate 272.
 Salzsäure 27.
 Salztön 38.
 Sandelholz 289.
 Sandfang 240.
 Saphirol 209.
 Satzpulver 334.
 Säuerlinge, natürliche Mineralwasser 2.
 Sauerstoff 156.
 Sauerwurm 260.
 Schafwolle 299.
 Scheelisieren 262.
 Scheideverfahren von Gold und Silber 113.
 Scherbenkobalt 122.
 Schieferteer 170.
 Schießbaumwolle 276.
 Schlagende Wetter 136.
 Schlämmkreide 327.
 Schlempe 269.
 Schmierölfabrikation 176.
 Schmierseife 302.
 Schnelllessigfabrikation 272.
 Schnitzelmaschine 222.
 Schönit 39.
 Schwärze 334.
 Schwarzkupfer 104.
 Schwefel 10.
 Schwefelbarium 332.
 Schwefelblumen 12.
 Schwefelcalciumrückstand 30.
 Schwefelcolorbstoffe 210.
 Schwefelkohlenstoff 341.
 Schwefelsäure 9. 18.
 Schwefelsäure, rauchende 22.
 Schwefelsäureproduktion 25.
 Schwefelzinn 331.
- Schwefligsäureanhydrid 13.
 Schwefligsäureanhydrid, flüssiges 17.
 Schweineschmalz 299.
 Schweinfurter Grün 330.
 Schweißleisen 92.
 Schwellkohle 167.
 Schwellmittel 315.
 Schweröl 185.
 Schwerspat 332.
 Schwitzen der Häute 314.
 Seeger-Kegel 71.
 Seide 317.
 Seifenfabrikation 301.
 Seifengold 113.
 Seltene Erden 333.
 Sericin 317.
 Sesquiterpene 290.
 Shoddywolle 318.
 Sicherheitssprengstoffe 280.
 Sicherheitszündhölzer 60.
 Sieden der Würze 256.
 Siedesalz 27.
 Siemensfeuerung 162.
 Siemens-Martinofen 97. 162.
- Sikkativ 62. 298.
 Silber 112.
 Silber, Statistik 116.
 Silberglätte 328.
 Smalte 122.
 Soda 29.
 Soffioni 61.
 Solaröl 168.
 Solen 3. 26.
 Solvay-Verfahren 31.
 Solveol 186.
 Sorbinose 219.
 Souples 318.
 Soxhletmilch 310.
 Spateisenstein 85.
 Speise (kobalthaltige) 122.
 Speiskobalt 122.
 Spiegeleisen 90.
 Spiegelabrikation 130.
 Spiritusfabrikation 262.
 Spiritusmotoren 161.
 Sprengelatine 277.
 Sprit 262.
 Sproßmycelien der Hefe 258.
 Stahl 91.

- Stangenschwefel 12.
 Stärke aus Kartoffeln 232.
 Stärke aus Reis 234.
 Stärke aus Weizen 233.
 Stärkefabrikation 231.
 Stärkekörner, Abbildung 231. 232.
 Stärkesirup 246.
 Staßfurter Kalisalzindustrie 37.
 Staßfurter Salzlager 37.
 Stearin 296.
 Stearinsäure 294. 299. 304.
 Steinbühler Gelb 332.
 Steingut 76.
 Steinkohlen 136.
 Steinkohlenbriketts 187.
 Steinkohlenproduktion 137.
 Steinkohlenteer 177.
 Steinkohlenteer, Destillation 181.
 Steinkohlenteer, quantitative Zusammensetzung 187.
 Steinsalz 26.
 Steinzeug 72.
 Stereoöthromie 64.
 Strontianit 333.
 Strontiumsaccharat 228.
 Strontiumsalze 333.
 Substantive Azofarbstoffe 202.
 Substantive Färbung 322.
 Sudhaus 255.
 Suinter 301.
 Sulfat 27.
 Sulfatöfen 27.
 Sulfieren 189. 191.
 Sulfitecellulose, Produktion 240.
 Sulfitverfahren 239.
 Superphosphat 57.
 Sylvinit 39.
 Talg 299.
 Tannin 286.
 Tannin, Verwendung in der Färberei 322.
 Tapetendruck 320.
 Teerfarbstoffe 198.
 Teerfarbstoffe, Statistik 215.
 Tellurgold 113.
 Tempern 99.
 Terpene 290.
 Terpentinöl 290.
 Terpentinersatz 292.
 Terpeneol 290.
 Thiodiphenylaminfarbstoffe 209.
 Thiogenfarbstoffe 211.
 Thionfarbstoffe 211.
 Thiophen im Benzol 185.
 Thomas-Gilchrist-Prozeß 94.
 Thomasschlacke 96.
 Thorerde 333.
 Thorit 333.
 Tiegelflußeisen 98.
 Tinkal 61.
 Tolidin 194.
 Toluidin 190.
 Toluol 185.
 Toluylenblau 210.
 Toluylenrot 210.
 Tonerde, Darstellung 124.
 Tonsubstanz, reine 71.
 Tonwaren, dichte 72.
 Tonwaren, feuerfeste 73.
 Tonwarenindustrien 71.
 Tonwaren, poröse 72.
 Töpferware 72.
 Torf 134.
 Tran 299.
 Traubenpilz 260.
 Traubenzucker aus Stärke 245.
 Treber 255.
 Treibofen 112.
 Treppenrost 160.
 Trioxyanthrachinone 208.
 Trioxymethylen 166.
 Triphenylmethanfarbstoffe 203.
 Trocknende Öle 297. 298.
 Trypsin 311.
 Türkischrotöl 309.
 Turnbills Blau 335.
 Tussahseide 317.
 Ultramarin 82.
 Umbra 327.
 Unterchlorigsaures Natron 35.
 Untergärung 257.
 Unterglasurfarben 79.
 Unterlauge 303.
 Verbundglas 70.
 Verdampfapparat mit Trippleeffekt 225.
 Verdampfungsversuch 139.
 Vernickelung 131.
 Versetzkasten 315.
 Verwitterung 71.
 Viktoriablau 205.
 Viskose 283.
 Vulkanisieren des Kautschuks 293.
 Wachse 294. 295.
 Wannenofen 66.
 Waschmaschine für Rüben 221.
 Wasser 2.
 Wasser, chemische Reinigung 5.
 Wasser, destilliertes 7.
 Wasserfarben 327.
 Wassergas 153.
 Wasserglas 64.
 Wasserstoff 156.
 Wasserversorgung der Städte 3.
 Wedgwood 72.
 Weichporzellan 72.
 Weinbereitung 260.
 Weinsäure 285.
 Weißbier 257.
 Weißblech 131.
 Weißblech, Entzinnung 120.
 Weißbleierz 109.
 Weißgerberei 316.
 Weißspießglanzerz 124.
 Weizen, Zusammensetzung 232.
 Weldonverfahren 33.
 Werkblei 110.
 Winderhitzer 88.
 Witherit 332.
 Wolframit 119.
 Wolle 318.
 Wollfett 299. 300.
 Wollgrün 205.
 Woodsche Legierung 130.
 Würfelnickel 120.
 Würze 254.
 Xylol 185.
 Xylose 218.

- | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Zedernholz 289. | Zinkretorten 117. | Zuckerfabrikation 220. |
| Ziegelwaren 73. | Zinkspat 117. | Zuckerproduktion, Sta- |
| Zink 115. | Zinkstaub 117. 118. | tistik 230. |
| Zink, Statistik 118. | Zinkvitriol 330. | Zuckerraffinerie 229. |
| Zinkblende 115. | Zinkweiß 330. | Zumischpulver 278. |
| Zinkentsilberung 110. | Zinn 119. | Zündholzfabrikation 59. |
| Zinkgewinnung, elektro- | Zinnbronze 127. | Zwischenprodukte der |
| chemische 118. | Zinnober 118. | Teerfarbenfabrikation |
| Zinkolith 331. | Zinnstein 119. | 188. |

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

Druck von B. G. Teubner in Leipzig.

S-96

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000294372