

Die Industrie

der

verdichteten und verflüssigten Gase.

Eine ausführliche Darstellung

der Eigenschaften, Herstellung und gewerblichen Verwendung der gasförmigen Körper, welche in verdichteter Form Handelsartikel geworden sind.

Von

Dr. G. Lohmann.

==== Mit 70 Abbildungen. ====

Wien und Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

Geheftet & K 3.30 = Nr. 3. — elegant gebunden & K 4.40 = Nr. 4. —

1. Bd. Gustav Wlatier de Gew, Die dynamo-elektrischen Maschinen. Mit 99 Abbild.
1. Aufl. Bearb. von Dr. F. Auerbach. 19 Bogen. 8. Geh. — 2. Bd. Eduard Javing,
Die elektrische Kraftübertragung u. ihre Anwendung in der Praxis. Mit 45 Abb. 3. Aufl. 16 Bg.
8. Geh. — 3. Bd. Dr. Alfred von Urbanitzky, Das elektrische Licht und die hierzu an-
zuwendenden Lampen, Röhren und Beleuchtungskörper. Mit 103 Abb. 4. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. —
4. Bd. W. B. Gaud, Die galvanischen Batterien, Accumulatoren u. Thermo Säulen. Mit
25 Abb. 4. Aufl. 21 Bg. 8. Geh. — 5. Bd. J. Sacd, Die Verlehrs-Telegraphie der Gegen-
wart mit bes. Berücksichtigung der Praxis. Mit 101 Abbild. 20 Bogen. 8. Geh. — 6. Bd.
Theodor Schwarze, Telephon, Mikrophon und Radiophon. Mit 119 Abb. 3. Aufl. 16 Bg.
8. Geh. — 7. Bd. Eduard Javing, Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinforma-
gewinnung. Mit 46 Abb. 2. Aufl. 18 Bg. 8. Geh. — 8. Bd. Arthur Wilke, Die elektr. Mess- und
Präzisions-Instrumente. Ein Leitfaden der elektr. Messtechnik. Mit 59 Abb. 2. Aufl. 17 Bg. 8. Geh. —
9. Bd. W. B. Gaud, Die Grundgesetze der Elektrizität mit bes. Rücksicht auf ihre Anwen-
dungen in der Praxis. Mit 83 Abb. 3. Aufl. 19 Bg. 8. Geh. — 10. Bd. Prof. Dr. F. Zech, Elektr.
Terminologie. Mit 2. Aufl., enth. die elektr. Terminologie in deutscher, französis. u. engl. Spr. Mit
15 Abb. 16 Bg. 8. Geh. — 11. Bd. (zugleich Ergänzung des 3. Bandes). Dr. Alfred von
Urbanitzky, Die elektr. Beleuchtungsanlagen. Mit 113 Abb. 3. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. — 12. Bd.
F. Auerbach, Die elektr. Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Mit 130 Abb.
3. Aufl. 8. Geh. — 13. Bd. Dr. A. Zabler, Die elektr. Uhren u. die elektr. Fernwebr-Tele-
graphie. Mit 88 Abb. 14 Bg. 8. Geh. — 14. Bd. O. Gaunter, Die Haus- u. Hoteltelegraphie.
Mit 104 Abb. 2. Aufl. 15 Bg. 8. Geh. — 15. Bd. Dr. Friedrich Waechter, Die Anwendung der
Elektrizität für militärische Zwecke. Mit 66 Abb. 2. Aufl. 15 Bg. 8. Geh. — 16. Bd. J. Zacharias, Die
elektr. Leitungen u. ihre Anlage f. alle Zwecke der Praxis. 2. Aufl. Mit 89 Abb. 17 Bg. 8. Geh. —
17. Bd. J. Krümer, Die elektr. Eisenbahn bezügl. ihres Baues u. Betriebes. Mit 105 Abb.
und 2 Taf. 18 Bg. 8. Geh. — 18. Bd. Dr. Rudolf Bewandowski, Die Elektrotechnik in
der prakt. Weltkunde. Mit 95 Abb. 25 Bg. 8. Geh. — 19. Bd. Prof. R. W. Zenger, Die
Spannungs-Elektrizität, ihre Gesetze, Wirkungen und techn. Anwendungen. Mit 86 Abb. 17 Bg.
8. Geh. — 20. Bd. Gustav Wlat, Die Weltliteratur der Elektrizität und des Magnetismus
von 1860—1883, mit bes. Berücksichtigung der Elektrotechnik. Mit Sachregister von Dr. phil.
O. Saller. 14 Bg. 8. Geh. — 21. Bd. Th. Schwarze, Die Motoren der elektr. Maschinen.
Mit 133 Abb. 21 Bogen. 8. Geh. — 22. Bd. Prof. Dr. J. G. Wallentin, Die Generatoren
hochgesp. Elektrizität mit vorwieg. Berücksichtig. der Elektrifizierungsmaschinen im engeren Sinne. Mit
75 Abb. 18 Bg. 8. Geh. — 23. Bd. Dr. D. Tumlitz, Das Potential und seine Anwendg. zu
der Erklärung der elektrischen Erscheinungen. Mit 108 Abb. 20 Bg. 8. Geh. — 24. Bd.
J. Zacharias, Die Unterhaltung und Reparatur der elektr. Leitungen für alle Zwecke der
Praxis. Mit 94 Abb. 16 Bg. 8. Geh. — 25. Band. A. G. Kranfeld, Die Mehrfachtelegr.
auf einem Draht. Mit bes. Rücksicht auf den Stand d. Gegenw. Mit 118 Abb. u. 5 Taf. 17 Bg. 8.
Geh. — 26. Bd. Max Zöllig, Die Kabellegraphie. Mit 90 Abb. 17 Bg. 8. Geh. —
27. Bd. Etienne de Fodor, Das Glühlicht, sein Wesen u. seine Erfordernisse. Mit 119 Abb.
16 Bg. 8. Geh. — 28. Bd. Dr. Gustav Albrecht, Geschichte der Elektrizität mit Berücks.
sichtigung ihrer Anwendungen. Mit 67 Abb. 22 Bg. 8. Geh. — 29. Bd. Dr. Alfred von
Urbanitzky, Blitz und Blitz-Schutzeinrichtungen. Mit 80 Abb. 17 Bg. 8. Geh. — 30. Bd.
Joh. Schachtl, Die Galvano-Stegie, mit bes. Berücksichtig. der fabrikmässigen Herstellung dicker
Metallüberzüge auf Metallen mittelst d. galvan. Stromes. Mit 72 Abb. 15 Bg. 8. Geh. —
31. Bd. Dr. B. Wielischbach, Die Technik des Fernsprechwesens. Mit 123 Abb. 18 Bogen. 8. Geh. —
32. Bd. Dr. Hugo Krüß, Die elektro-technische Photometrie. Mit 50 Abb. 19 Bogen. 8.
Geh. — 33. Bd. August Kenmayer, Die Laboratorien der Elektro-Technik und deren neuere
Hilfsapparate. Mit 52 Abbild. 16 Bogen. 8. Geh. — 34. Bd. Dr. Alfred von Urbanitzky,
Elektrizität und Magnetismus im Altertume. Mit 9 Abbild. 19 Bg. 8. Geh. — 35. Band.
S. B. Weßmann, Magnetismus und Hypnotismus. 2. Aufl. Mit 53 Abb. u. 19 Tafeln. 14 Bogen. 8. Geh.
— 36. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die Anwendung der Elektrizität bei registrierenden Apparaten.
Mit 119 Abbild. 17 Bogen. 8. Geh. — 37. Bd. Dr. Theodor Sob, Elektrizität und Magnetismus
als kosmotekurische Kräfte. 17 Bg. 8. Geh. — 38. Bd. Dr. F. Auerbach, Die Wirkungsgesetze
der dynamo-elektrischen Maschinen. 11. Bd. 1. u. 2. Abth. Anorganische Elektro-
chemie. In 4 Bänden. I. Bd. Die Primär- und Sekundär-Elemente. II. Bd. I. u. 2. Abth. Anorganische Elektro-
chemie. III. Bd. Organ. Elektrochemie. — 51., 52. Bd. F. Ph. Stögermar, Erklärung des
Wesens und der Kraftäusserungen des elektrischen Fluidums. 2 Bände. — 53., 54., 55. u. 56. Bd.
Elektrometallurgie u. Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung u.
Bearbeitung der Metalle auf elektr. Wege. In 4 Bdn. Von Dr. Franz Peters. — 57. Bd. Elek-
trische Straßenbahnen. Von Johannes Zacharias. — 58., 59., 60. u. 61. Bd. Wechselstrom-
lehre. Von R. T. Sialula. — 62. Bd. Die elektrische Bühnen- und Effekt-
technik. Th. Weill. Ab Band 57 jeder Band geh. K 4.40 = Nr. 4. — Gebdn.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000295943

Die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase.

Eine ausführliche Darstellung
der Eigenschaften, Herstellung und gewerblichen Verwendung
der gasförmigen Körper, welche in verdichteter Form Handels-
artikel geworden sind.

Von

Dr. E. Lubmann.

Mit 70 Abbildungen.



Wien und Leipzig.
H. Hartleben's Verlag.
1904.

(Alle Rechte vorbehalten.)



I- 301566

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~I 373~~

K. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme in Wien.

Akc. Nr.

~~3900/49~~

OPK-B 17/2017

Vorwort.

Die neue eigenartige Industrie, mit welcher sich das vorliegende Werk beschäftigt, hat trotz ihres geringen Alters von kaum 25 Jahren bereits eine große volkswirtschaftliche Bedeutung erlangt. Der Hauptzweig derselben ist immer noch die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure geblieben, welche der Verfasser bereits vor 20 Jahren in seinem Werke „Die Kohlensäure“ beschrieb. Dieselbe hat sich von ihrem Ursprungslande Deutschland schnell über die ganze Kulturwelt ausgebreitet. Alle Fortschritte, welche diese Industrie inzwischen zu verzeichnen hatte, werden in unserem neuen Werke zum erstenmal im geordneten Zusammenhange ausführlich beschrieben.

Daran anschließend werden auch die übrigen Gase, welche in flüssiger oder verdichteter Beschaffenheit technische Verwendung gefunden haben, in Betreff ihrer Eigenschaften, Erzeugung und Verwertung so ausführlich behandelt, daß jeder, welcher sich für das eine oder andere dieser Produkte interessiert, in jeder Hinsicht die gewünschte Belehrung erhalten kann.

Großes Aufsehen haben in neuester Zeit die Erfindungen von Linde und Pictet über die Verflüssigung der atmosphärischen

Luft und die billige Erzeugung des „technischen Sauerstoffes“ erregt. Es ist zu erwarten, daß diese Erzeugnisse für andere Industrien bald große Bedeutung erlangen werden.

Da der Verfasser von Anfang an in dieser Industrie tätig war und vielfache Gelegenheit hatte, die Entwicklung in technischer Beziehung fördern zu helfen, so dürfte das Erscheinen seiner Arbeit den Interessenten und Fachgenossen nicht unerwünscht sein, zumal da die noch recht spärliche Fachliteratur bisher nichts Ähnliches gebracht hat.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	III
Einleitung	1
Die Verdichtung der Gase	9
Die fabrikmäßige Verflüssigung der Gase	14
Die Kompressoren	14
Die Kondensatoren	19
Die Füllvorrichtungen	21
Die Holzkohlen- und Chlorkalziumzylinder	24
Die Behälter (Flaschen)	25
Die schmiedeeiserne Flasche	25
Die Stahlflaschen	26
Die Ventile	33
Die Flaschenventile	33
Die Druckreduzierventile	41
Die Tankwagen für den Kohlenäuretransport	42
1. Tankwagen von Steiner & Engelke	42
2. Tankwagen von Ignaz Durin	43
3. Tankwagen von Dr. W. Naydt	46
4. Tankwagen von Dr. G. Lohmann	47
Umfülleinrichtungen und Umfüllmethoden	48
Die Umfüllstationen	60
Die atmosphärische Luft	62
Flüssige Luft	68
Versuche mit flüssiger Luft	76
Gefäße zum Aufbewahren flüssiger Luft	77
Verwendung der flüssigen Luft	78
Der Sauerstoff	83
Eigenschaften und Vorkommen	83

	Seite
Erzeugung des Sauerstoffes im Laboratorium	86
Aus Quecksilberoxyd	86
Aus Kaliumchlorat	86
Aus Braunstein	86
Aus Kaliumdichromat	87
Aus Chlorkalk	87
Aus Schwefelsäure	87
Veruche mit Sauerstoff	89
Verbrennungswärme	92
Fabrikmäßige Erzeugung des Sauerstoffes	93
I. Verfahren von Tessié du Motay und Maréchal	94
II. Verfahren von Boussingault-Brin	95
III. Verfahren von Kazner	98
IV. Sauerstoff aus flüssiger Luft	101
Das Lindsche Verfahren	103
Pictets Verfahren	104
V. Elektrolytische Sauerstofferzeugung	110
Verwendung des Sauerstoffes	116
Das Ozon	125
Der Wasserstoff	130
Eigenschaften	130
Erzeugung	132
Verwendung	137
Kohlenwasserstoffgase	139
Das Methan	139
Das Äthylen	140
Das Azethlen	141
Die Leuchtgase	143
Das Verfahren von Hermann Blau	145
Alkoholhydrokarbongas	147
Das Chlor	148
Chlorwasserstoff	153
Stickoxydul	159
Ammoniak	163
Schweflige Säure	175
Die Kohlensäure	182
Geschichtliches über Kohlensäure und Kohlensäureindustrie	182

	Seite
Chemische Eigenschaften der Kohlensäure	186
Physikalische Eigenschaften der Kohlensäure	190
Volumveränderung durch Druck	191
Flüssige Kohlensäure	192
Feste Kohlensäure	194
Diffusionsgeschwindigkeit	196
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	196
Absorptionsapparate und Absorption	198, 203
Vorkommen der Kohlensäure in der Natur	208
Die freie Kohlensäure	208
Kohlensäuregasquellen	211
Sprudelquellen oder Sauerlinge	211
Die gebundene Kohlensäure	215
Alkalikarbonate	216
Kalziumcarbonate	216
Kalkstein und Kalkspat	216
Marmor	217
Kreide	218
Magnesiumcarbonate	218
Magnesit	218
Dolomit	218
Der Witherit	219
Der Strontianit	219
Der Eisenspat	220
Carbonate der schweren Metalle	220
Künstliche Erzeugung der Kohlensäure	221
Herstellung aus Carbonaten und Säuren	221
Gewinnung aus natürlichen Quellen	223
Aus Kohlensäuregasquellen	223
Aus Sprudelquellen oder Sauerlingen	224
Fabrikmäßige Erzeugung der Kohlensäure	227
Verfahren von Ozouf	227
Verfahren von Lohmann	231
Die Materialien	234
Koks	234
Laugen	236
Die Natriumcarbonate	237

	Seite
Die Kaliumkarbonate	239
Natriumphosphat	242
Absorptionstemperatur	244
Anlage für Kohlenäurefabrikation aus Koks gasen	244
Anlage für Kohlenäurefabrikation aus Kalkofengasen	249
Kohlenäure aus Gasgemischen	255
Kohlenäure aus Erdkarbonaten durch Glühen	258
Verfahren von G. A. Schütz	258
Verfahren von A. Knoop	259
Verfahren von William Rowland Taylor	259
Verfahren von John Henry Johnson	260
Verfahren von Lohmann und Schütz	262
Die Gärungskohlenäure	265
Verfahren von Lane und Pullmann	268
Die Trockenverfahren	272
Verfahren von Gaskell und Hurter	272
Verfahren von Naydt	273
Verwendung der Kohlenäure	278
Zum Bierauschenken	278
Ältere Ausschankmethoden	279
Bierauschank mit flüssiger Kohlenäure	281
Kontrollwage und Finimeter	283
In der Kellerwirtschaft und zur Weinverbesserung	284
Zur Bereitung der moussierenden Getränke	288
Zur Kälteerzeugung	293
Zur Bereitung von Kohlenäurebädern	295
Zum Feuerlöschen	297
Zum Treiben von Motoren	299
In Sondra mit Quellengasen	299
Motor von Franz Windhausen	300
Motor von G. Lohmann	303
Alphabetisches Sachregister	309

Einleitung.

Die Materie füllt nicht kontinuierlich den Raum aus. Alle Moleküle sind voneinander durch Zwischenräume getrennt, auf deren Vergrößerung oder Verkleinerung viele physikalische Erscheinungen beruhen, von denen die Aggregatzustände der Körper und die Ausdehnung derselben durch die Wärme hier erwähnt werden mögen.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist abhängig von dem Druck, welcher auf diesem lastet, und von der Temperatur, welche ihn beeinflusst. Durch Vergrößerung des Druckes und durch Verminderung der Temperatur werden die Moleküle näher aneinander gerückt, während umgekehrt durch Druckverminderung und Erwärmung die Vergrößerung der molekularen Abstände bewirkt wird. Wenn Druck und Wärme in genügender Weise zur Wirkung gebracht werden, so können die Aggregatzustände der Körper dadurch verändert werden.

Die Bestrebungen, Gase durch Verdichtung in Flüssigkeiten umzuwandeln, führten erst zu Anfang des verflossenen Jahrhunderts zu Erfolgen. Das erste Gas, welches im Jahre 1805 durch Northmore verflüssigt wurde, war das Chlor. Als Faraday bald darauf diese Versuche wiederholte und fortsetzte, gelang es ihm, noch eine Reihe anderer Gase, wie schweflige Säure, Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Cyan, Ammoniak, Chlornwasserstoff u. a. durch starken Druck in den flüssigen Zustand überzuführen. Auch durch starke Abkühlung vermochte Faraday Gase zu verflüssigen. So verwandelte er die schweflige Säure bei -10° C. in eine Flüssigkeit, welche bei -70° zu einer eisähnlichen, festen Masse erstarrte.

Von den damals bekannten Gasen konnten Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Sumpfgas nicht in den flüssigen Zustand gebracht werden. Man nannte sie deshalb permanente Gase. Während man Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickoxydul, Ammoniak, Kohlensäure und Cyan in feste Körper umwandeln konnte, vermochte man Chlor, Chlormwasserstoff, Fluorwasserstoff, Fluorsilizium, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Äthylen zu Faradays Zeit noch nicht zum Erstarren zu bringen.

Die Vorrichtungen, welche in der ersten Zeit zum Verdichten der Gase benutzt wurden, waren noch von sehr primitiver Beschaffenheit. Faraday bediente sich eines knieförmigen, mit dem Knie nach oben gerichteten Glasrohres, dessen einer verschlossener Schenkel zur Aufnahme der Stoffe diente, aus denen durch chemische Einwirkung aufeinander das Gas erzeugt wurde, während der andere Schenkel nach Beginn der Gasentwicklung zugeschmolzen wurde. So erzielte man dadurch, daß in dem kleinen Raume das vielfach größere Gasvolumen eingeschlossen war, die erforderliche Verdichtung, bei welcher das Gas sich verflüssigte und in dem abgekühlten freien Schenkel sich sammelte.

Thilorier konstruirte nach demselben Prinzip einen größeren Apparat aus Metall, in welchem er größere Mengen flüssiger Kohlensäure erzeugen konnte.

Der erste Apparat, durch welchen Gase auf mechanische Weise verdichtet und verflüssigt werden konnten, ist erst im Jahre 1830 hergestellt worden. Matterer in Wien konstruirte eine Kompressionspumpe, mit der er beschränkte Mengen von Gasen bis zu sehr hohen Drucken zu verdichten vermochte. Er bemühte sich nun in zahlreichen Versuchen, die bis dahin als permanent geltenden Gase durch außerordentlich starke Verdichtung mit Hilfe seines Apparates in den flüssigen Zustand überzuführen. Aber seine Bestrebungen blieben erfolglos; er vermochte nur durch dieselben zu konstatieren, daß unter sehr hohen Druckverhältnissen das Boyle-Mariottesche Gesetz nicht mehr zutreffend ist, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

Druck in Atmosphären	Anzahl der Raumteile, welche zu einem zusammengedrückt sind				
	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Atmo- sphärische Luft	Stickoxyd
1	1	1	1	1	1
50	50	50	50	50	50
100	98	100	99	100	100
500	396	439	381	396	412
1000	623	595	519	527	544
1500	776	—	590	607	617
2000	899	—	641	661	669

Auch die Bestrebungen Faradays, durch Einwirkung sehr niedriger Kältegrade ohne Drucksteigerung die Verflüssigung aller Gase zu bewirken, waren erfolglos geblieben. Er setzte die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Leuchtgas bei gewöhnlichem Druck der durch eine Mischung von fester Kohlen Säure und Aether erzeugten Kälte aus, ohne das erstrebte Ziel zu erreichen. Faraday sprach schon damals die Vermutung aus, daß es durch vereinte Anwendung von Druck und Kälte gelingen müsse, alle Gase zu verflüssigen; doch blieb es späteren Forschern vorbehalten, diese Aufgabe zu lösen.

Nachdem im Jahre 1822 Cagniard de la Tour gefunden hatte, daß dem Aether eine absolute Siedetemperatur zukomme, über welcher die Flüssigkeit nicht mehr bestehen kann, sondern in ein Gas von derselben Dichte übergehen muß, wiesen später Wolf (1858), Orion (1859) und Mendelejeff (1860) nach, daß solches bei allen Flüssigkeiten der Fall sei. Im Jahre 1869 fand nun Andrews,*) daß für alle gasförmigen Stoffe ein kritischer Punkt vorhanden sei, d. h. eine bestimmte Temperaturgrenze, oberhalb welcher eine Verflüssigung durch Druck nicht mehr möglich ist. So war festgestellt, daß sowohl für Flüssigkeiten, als auch für gasförmige Körper diese kritischen Temperaturen vorhanden sind, nach deren Überschreitung auch bei den stärksten

*) Phil. Trans. f. 1869, p. 11.

Drucken der gasförmige Zustand permanent ist. Ein Unterschied zwischen koerziblen und permanenten Gasen war in dieser Beziehung nun nicht mehr vorhanden; denn jeder verdampfbar Körper war oberhalb seiner kritischen Temperatur als ein nicht koerzibles Gas, unterhalb derselben aber als ein koerzibles oder als ein Dampf zu bezeichnen. Andrews folgerte hieraus, daß sich bei Anwendung von hinreichend hohem Druck und genügend niedriger Temperatur alle Gase verflüssigen lassen.

Die Bestätigung der Richtigkeit dieses Satzes ließ nicht mehr lange auf sich warten. Schon im Dezember des Jahres 1877 gelang es den Forschern Cailletet in Paris und Raoul Pictet in Genf, welche unabhängig voneinander arbeiteten, fast gleichzeitig, die bis dahin noch nicht verflüssigten Gase zu kondensieren und in Gestalt eines Nebels oder flüssigen Strahles sichtbar zu machen.

Cailletet*) preßte die Gase in eine Glasröhre hinein und steigerte den Druck soweit, als die Röhre es aushalten konnte. Letztere wurde zu gleicher Zeit von außen durch flüssige schweflige Säure stark abgekühlt. Das in dieser Weise bei sehr niedriger Temperatur zusammengedrückte Gas ließ man nun plötzlich ausströmen. Dabei trat durch die schnelle Expansion eine so große Abkühlung ein, daß die Temperatur des behandelten Gases bis unter den kritischen Punkt heruntersank. Es mußte dadurch die Verflüssigung eines Teiles des Gases erfolgen und durch Bildung eines dichten Nebels und kleiner Tröpfchen sichtbar werden.

Pictet,**) welcher mit komplizierteren Apparaten arbeitete, erzeugte die Gase in einem geschlossenen Gefäße und ließ dieselben in einem damit verbundenen Kupferrohre unter eigenem Drucke sich verdichten. Die Abkühlung des komprimierten Gases in dem Kupferrohre geschah stufenweise unter Anwendung von flüssiger schwefliger Säure und Kohlensäure. Flüssige schweflige Säure wurde aus dem Kühlmantel eines

*) Compt. rend. T. 84, 1877, p. 1016; T. 85, 1877, p. 851 und 1213.

**) Compt. rend. T. 85, 1877, p. 1214 u. 1220. Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase 1897, S. 35.

mit flüssiger Kohlenäure gefüllten Rohres durch Pumpen abgesogen und im Kreislauf unter Kühlung mit Wasser wieder zur Flüssigkeit komprimiert, um ihr einen möglichst großen Kühleffekt abzurufen. Die durch die schweflige Säure in dieser Weise bis auf -65° C. abgekühlte flüssige Kohlenäure wurde ebenfalls durch Pumpen abgesogen und dadurch die Abkühlung bis auf -140° gebracht. Durch das Kohlenäurerohr war nun ein Rohr geführt, welches Sauerstoff enthielt. Letzterer war in einer mit dem Rohre verbundenen Retorte aus chlorsaurem Kali erzeugt und durch die andauernde Entwicklung auf eine hohe Spannung gebracht. Nach 15 Minuten langer Entwicklung war bei einer Temperatur von -130° der Druck des Sauerstoffgases auf 5 Atmosphären gestiegen. Bei konstanter Temperatur erreichte der Druck allmählich die Maximalhöhe von 526 Atmosphären, fiel wieder auf 475 Atmosphären und blieb dann konstant. Pictet nahm nun an, daß das Rohr sich mit flüssigem Sauerstoff gefüllt habe. Als er das Ventil öffnete, strömte ein glänzender Strahl von flüssigem Sauerstoff mit großer Gewalt aus und ein Nebel von festem Sauerstoff umhüllte denselben. In gleicher Weise konnte Pictet, außer Stickstoff, atmosphärischer Luft und Kohlenoxyd, auch den Wasserstoff verflüssigen. Der Druck dieses Gases in dem Kupferrohre betrug schließlich 650 Atmosphären, während die Temperatur bis auf -140° C. heruntergebracht war. Pictet sah beim Öffnen des Ventiles den Wasserstoff in Gestalt eines undurchsichtigen Flüssigkeitsstrahles von stahlblauer Farbe entweichen. Beim Auffallen auf den Boden soll derselbe ein prasselndes Geräusch wie von niederfallenden Schrotkörnern verursacht haben.

Pictet arbeitete bei seinen Versuchen in der Weise, daß er der Reihe nach verflüssigte Gase von immer tiefer liegenden kritischen Temperaturen anwandte, um nach und nach tiefe Temperaturen von -130° bis -140° C. zu erhalten. Durch die Expansion des vorhergehenden wurde die Temperatur des nächstfolgenden verflüssigten Gases möglichst erniedrigt und so zum Schluß das unter Druck eingeschlossene Gas, welches der Gegenstand des Versuches war, bis zu den an-

geführten Kältegraden abgefühlt. Wenn man nun das zu kondensierende Gas frei ausströmen ließ, so sank infolge der plötzlichen Expansion die Temperatur soweit, daß sogar ein Teil des so verflüssigten Gases in den festen Zustand überging.

Mit Hilfe eines Platinwiderstand-Thermometers wurde durch Olszewski die Temperatur des Flüssigkeitsnebels des ausströmenden Wasserstoffes gemessen. Es gelang ihm, in dieser Weise den wahren Siedepunkt (-243.5°) und die kritische Temperatur des Wasserstoffes (-234.5°) zu bestimmen. Kontrollversuche mit Sauerstoff ergaben die Richtigkeit der Methode.*) Olszewski stellte auch noch fest, daß bei der gefundenen kritischen Temperatur die Verflüssigung des Wasserstoffes bei dem „kritischen Drucke“ von 20 Atmosphären erfolgt.

Erst im Jahre 1883 gelang es Wroblewski und Olszewski in Krakau den Sauerstoff in dauernd flüssigem Zustande zu erhalten. Ersterer hatte Cailletes Versuchen beigewohnt und eine Verbesserung des dabei benutzten Apparates eingeführt. Durch die Anwendung von flüssigem Äthylen im Vakuum zur äußeren Kühlung konnten die beiden polnischen Forscher Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxydgas in flüssiger Form erhalten und in diesem Zustande kurze Zeit aufbewahren.

Die ungeheuer große Flüchtigkeit der verflüssigten Gase machte es bisher immer noch unmöglich, den flüssigen Zustand solange zu erhalten, um die Eigenschaften der so erzeugten Körper genauer erforschen und Versuche mit den letzteren anstellen zu können. Dem englischen Physiker Dewar in London, dem es große Mittel und gewaltige Maschinenanlagen ermöglichten, ungeheuer große Mengen von Gasen in den flüssigen Zustand überzuführen, gelang es, diese flüchtigen Körper so zu handhaben, daß sie sich längere Zeit erhalten ließen. Er konstruierte**) doppelwandige Glasgefäße, deren Zwischenräume möglichst von der eingeschlossenen Luft

*) Wiedem. Annal. Bd. LVI, S. 33.

**) Chem. News Vol. 69, p. 29 u. 39.

befreit wurden, um die Wärmeleitung nach außen aufzuheben. Diese Gefäße wurden noch dadurch verbessert, daß deren Wandungen durch glänzende Silberschichten spiegelnd gemacht wurden, um auch noch den Einfluß der Wärmestrahlen zu beseitigen. Später erzeugte Dewar die Spiegelflächen durch eine geringe Menge Quecksilberdampfes, welche in die Zwischenräume gebracht worden war. Sobald durch das einfließende verflüssigte Gas die Abkühlung in dem Gefäße entstand, wurde durch Verdichtung des Quecksilberdampfes ein spiegelnder Belag auf den Zwischenraumwänden gebildet. In diesen Gefäßen war jede schnellere Einwirkung der Wärme auf das verflüssigte Gas verhindert. Daher konnte dieses nun längere Zeit in seinem liquiden Zustande erhalten werden. Durch Anwendung dieser Gefäße war Dewar in den Stand gesetzt, eine Reihe merkwürdiger Versuche anzustellen.

Er vermochte die meisten Gase, auch Gasgemische von Wasserstoff mit 10% Stickstoff oder mit 5% atmosphärische Luft zu verflüssigen und in seinen Gefäßen zu sammeln. Nur den reinen Wasserstoff konnte er noch nicht in eine zusammenhängende Flüssigkeit umwandeln, trotzdem er ihn unter dem Druck von 200 Atmosphären auf -200° C. abkühlte. Er erhielt nur eine Art Sprühnebel,*) dessen Siedepunkt, wie bereits erwähnt, durch Olszewski bestimmt wurde.

Eine wesentliche Verbesserung und Vereinfachung in der Verflüssigung der Gase brachte in neuerer Zeit das Verfahren von Linde. Was den Physikern in den beiden letzten Jahrzehnten bereits auf umständlicheren Wegen gelungen ist, wird durch den Lindeschen Apparat auf viel einfachere Weise erreicht. Die Abscheidung eines tropfbar flüssigen Teiles aus einem Gase ist bekanntlich nur dann möglich, wenn Abkühlung bis unter die kritische Temperatur erfolgt. Im Lindeschen Apparate wurde die atmosphärische Luft verflüssigt, und zwar genügte für deren kritische Temperatur von -140° C. ein kritischer Druck von 30 Atmosphären. Wenn die Verflüssigung bei niedrigerem Drucke erfolgen soll, so muß die Temperatur entsprechend vermindert werden. Die Verflüssigung

*) Chem. News Vol. 73, p. 40.

der atmosphärischen Luft erfolgt beispielsweise bei 1 Atmosphäre Druck und einer Temperatur von -191° C.

Dem Lindschen Verfahren liegt das Prinzip zugrunde, daß die durch Expansion erzielte Temperaturverminderung sich durch Leitung auf das demnächst zur weiteren Ausströmung gelangende Gas übertragen läßt und daß durch beliebig viele Ausströmungen in dieser Weise sich außerordentlich tiefe Temperaturen erreichen lassen. Bei der Ausführung bringt man das Gegenstromprinzip dadurch zu recht vollkommener Wirkung, daß man die Gase in zwei langen, ineinander gesteckten Röhren, welche zu spiralförmigen Windungen gestaltet sind, sich bewegen läßt. Die komprimierte und in einem Kühler wieder auf Brunnenwassertemperatur gebrachte Luft durchströmt das innere Rohr der aufrecht stehenden Doppelspirale von oben nach unten, dringt am unteren Ende durch ein Ventil in einen Raum, in dem ein niedrigerer Druck herrscht, und kehrt in dem ringförmigen Raume des Doppelspiralrohres, welcher das innere Rohr umgibt, nach dem Kompressor zurück. Durch die Expansion bei der Ausströmung aus dem Ventil erfolgt Abkühlung, welche im Doppelspiralrohr auf die komprimierte Luft des inneren Rohres übertragen wird. Bei der zweiten Ausströmung ist deshalb die Abkühlung entsprechend größer und steigert sich bei jeder folgenden, bis die kritische Temperatur erreicht ist und die Verflüssigung erfolgt. Die durch die jedesmalige Kompression erzeugte Wärme wird durch Wasser in dem zwischen Kompressor und Gegenstromapparat eingeschalteten Kühler aufgenommen und fortgeführt.

Eine ausführliche Beschreibung des Lindschen Apparates folgt später an geeigneter Stelle.

Nach den gleichen Prinzipien konstruierte Dewar einen kleineren Apparat, um für Laboratoriumszwecke Luft zu verflüssigen.*) Er verwendete zur Isolierung einen Vakuummantel.

Die Verflüssigung des Fluors wurde im Jahre 1897 durch H. Moissan und J. Dewar ausgeführt. Wasserstoff

*) Chem. News. Vol. 73, p. 40.

hatten zwar Pictet und Cailletet soweit abgekühlt und verdichtet, daß er sich für einen Augenblick beim Ausströmen in Form eines feinen Nebels an Glasflächen bemerkbar machte. Erst im Jahre 1898 gelang es James Dewar in London, von diesem Gase erhebliche Mengen in eine Flüssigkeit umzuwandeln und in einem Gefäße zu sammeln. Der Wasserstoff wurde auf 25° C. abgekühlt und strömte bei einem konstanten Drucke von 180 Atmosphären und einer Menge von 10 bis 15 Kubikfuß pro Minute aus der Mündung eines Schlangenrohres in ein luftleeres, doppeltversilbertes Gefäß, welches sich in einem Raume befand, in dem eine Temperatur von -200° C. herrschte. In diesem Gefäße sammelte sich bald flüssiger Wasserstoff.

Als Dewar in einer Glasröhre eingeschlossenes Helium in den flüssigen Wasserstoff tauchte, ging auch dieses Gas bald in den flüssigen Zustand über. Es war nun kein Gas mehr vorhanden, welches nicht verflüssigt werden konnte.

Vor den Dewarschen Versuchen erhielt auch Olszewski den Wasserstoff als farblose, durchsichtige Flüssigkeit, indem er das Gas bei einem Drucke von 180 Atmosphären auf -220° C. abkühlte und dann den Druck auf 40 Atmosphären erniedrigte. Er bestimmte den Siedepunkt und die kritische Temperatur des Wasserstoffes; doch behauptet Dewar, von den Ergebnissen der Olszewskischen Versuche keine Kenntnis gehabt zu haben. Beide Forscher gelangten demnach unabhängig voneinander auf verschiedenen Wegen zu demselben Ziele.

Die Verdichtung der Gase.

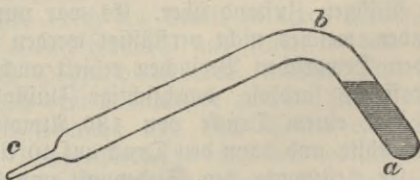
Das Verdichten der Gase kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Zusammenpressen mittels Luftpumpen und dadurch, daß man in einem beschränkten Raume auf chemischem oder physikalischem Wege solche Gasmenngen erzeugt, welche unter normalem Druck ein vielfach größeres Volumen haben.

Die letztere Methode benutzte zuerst Faraday, um flüssige Kohlensäure herzustellen. Er verwendete zu seinen

Verfuchen eine heberförmig gebogene starke Glasröhre (Fig. 1), welche an einem Ende zugeeschmolzen war. Nachdem er in den verschlossenen Schenkel a dieser Röhre Schwefelsäure gebracht und darüber ein Platinblech, auf welchem Stückchen von Ammoniumkarbonat lagen, geschoben hatte, schmolz er den offenen Schenkel c der Röhre zu. Durch vorsichtiges Neigen der letzteren wurden dann Säure und Karbonat miteinander in Berührung gebracht, wodurch Kohlensäuregas entwickelt und in dem leeren Schenkel zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde.

Auf demselben Prinzip beruht die Einrichtung eines Apparates von Beins. Derselbe erhitzte in einer Retorte Natriumbikarbonat, um in einem angeschlossenen Behälter

Fig. 1.



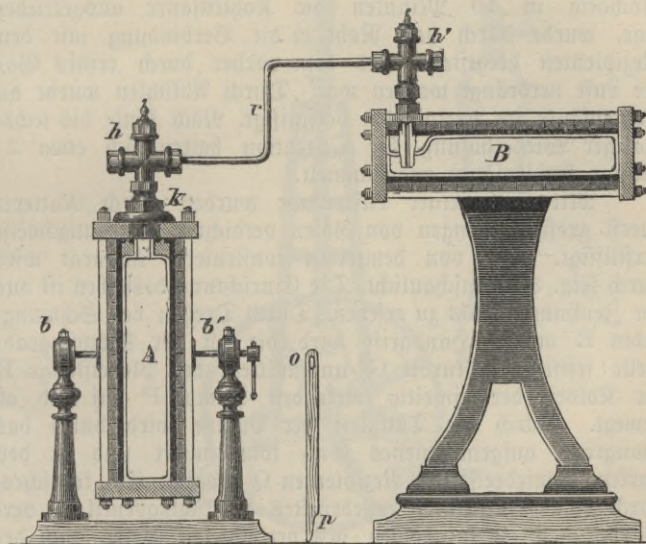
stark verdichtete oder, nach genügender Abkühlung, auch verflüssigte Kohlensäure zu erhalten.

Zur Herstellung größerer Mengen flüssiger Kohlensäure ließ Thilorier einen starken zylinderförmigen Apparat aus Gußeisen anfertigen. In demselben entwickelte er Kohlensäure aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure. Das stark verdichtete Gas wurde in einem zweiten, mit dem ersten in Verbindung stehenden Zylinder durch Abkühlung verflüssigt. Durch Explosion dieses Apparates wurde ein junger Chemiker, Herven, getötet.

Eine wesentliche Verbesserung erhielt der Thiloriersche Apparat durch Mareska und Donny, welche den durch Fig. 2 abgebildeten Apparat konstruieren. Im Generator A wurde das Gas entwickelt und im Rezipienten B verdichtet. Beide sind zylindrische, bleierne Behälter, welche von überall genau

anschließenden Kupferhüllen umgeben sind. Durch starke, schmiedeeiserne Reifen werden die Seitenwände verstärkt, während starke, durch eiserne Schraubenbolzen verbundene Platten zum Schutze der Böden dienen. Der Generator A wird durch einen gußeisernen Träger in der Weise getragen, daß er in den Zapfen b und b^1 drehbar ist. Die einzige

Fig. 2.



Öffnung des Gefäßes wird durch einen metallenen Schraubensstopfsel k luftdicht verschlossen. Dieser hat in der Mitte eine Durchbohrung, welche sich in einen, durch den Hahn h verschließbaren Rohransatz fortsetzt. Das Verbindungsrohr r führt nach dem ähnlich eingerichteten, auf einem Stativ ruhenden Rezipienten B .

Der etwa 6 bis 7 l Innenraum habende Generator wurde in vertikaler Stellung mit 1.8 kg Natriumbicarbonat und $4\frac{1}{2}$ kg Wasser von der Temperatur von 35 bis 40°

gefüllt. Nachdem noch 1 kg Schwefelsäure, in einem Gefäße *o p* eingeschlossen, in den Apparat gebracht war, wurde dieser durch den Schraubenstöpsel *k*, unter Benutzung eines Bleiringes, dicht verschlossen und der Generator soweit gedreht, daß aus *o p* etwas Schwefelsäure ausfließen konnte. Die entwickelte Kohlensäure ließ man solange entweichen, bis alle Luft verdrängt war. Alsdann bewirkte man durch Drehen des Entwicklers das Mischen von Säure, Wasser und Bicarbonat. Nachdem in 10 Minuten die Kohlensäure ausgetrieben war, wurde durch das Rohr *r* die Verbindung mit dem Rezipienten hergestellt, aus dem vorher durch reines Gas die Luft verdrängt worden war. Durch Abkühlen wurde die Kohlensäure im Rezipienten verflüssigt. Nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung der Operation hatten sich etwa 2 l flüssige Kohlensäure angesammelt.

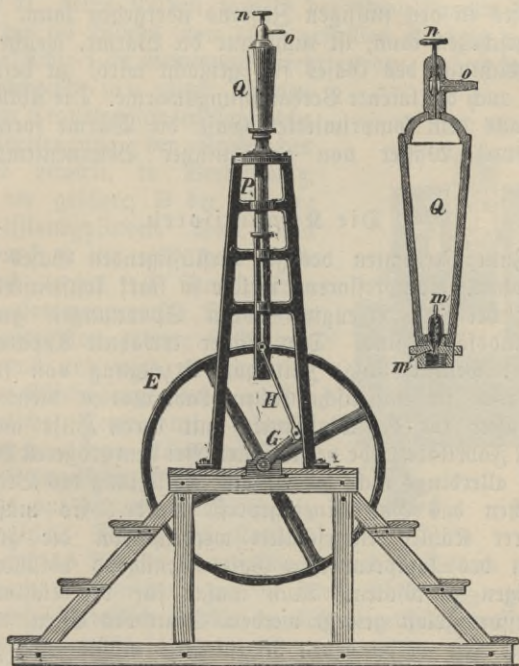
Mit Hilfe einer Luftpumpe wurden durch Ratterer zuerst größere Mengen von Gasen verdichtet, beziehungsweise verflüssigt. Der von demselben konstruierte Apparat wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Die Einrichtung desselben ist aus der Zeichnung leicht zu ersehen. Durch Drehen des Schwungrades *E* mittels Handgriff wird die an der Schwungradwelle feststehende Kurbel *G* und mittels der Pleuellstange *H* der Kolben der einseitig wirkenden Pumpe *P* auf und ab bewegt. Durch die Tätigkeit der Pumpe wird durch das Saugrohr aufgenommenes Gas komprimiert und in den starken schmiedeeisernen Rezipienten *Q* gepreßt. Ein konisches, durch eine Spiralfeder zugedrücktes Rückschlagventil *m* verhindert das Zurückströmen des verdichteten Gases nach der Pumpe.

Das zu verarbeitende Gas befindet sich in einem Gasometer, aus dem es durch das Saugrohr der Pumpe herangeholt wird. Das durch die Kompression heiß gewordene Gas wird im Rezipienten *Q* durch eine Kältemischung gekühlt.

Mit diesem Apparate konnten diejenigen Gase, deren kritische Temperatur über der normalen liegt, leicht verflüssigt werden. Das Komprimieren wurde solange fortgesetzt, bis die gewünschte Menge der Flüssigkeit in dem Rezipienten

sich angesammelt hatte. Letzterer ist mit einem Niederschraubventil *n* versehen, durch welches der Ausflußstutzen *o* verschlossen wird. Um Versuche mit dem verflüssigten Gase an-

Fig. 3.



stellen zu können, ist die Einrichtung getroffen, daß der Rezipient *Q* von der Pumpe abgeschraubt werden kann.

Der Matherer'sche Apparat war das Vorbild für die bald nach 1880 konstruierten Maschinen, mit denen man fabrikmäßig technisch verwendbare Gase verdichtete und verflüssigte.

Die fabrikmäßige Verflüssigung der Gase.

Die Überführung der gasförmigen Körper in den flüssigen Zustand erfolgt durch Zusammenpressen und Abkühlen unter die kritische Temperatur. Durch das Zusammenpressen wird das Volumen des Gases soweit vermindert, daß dieses in den flüssigen Zustand übergehen kann. Damit dieses geschehen kann, ist nicht nur die Wärme, welche durch die Verdichtung des Gases frei gemacht wird, zu beseitigen, sondern auch die latente Verdampfungswärme. Die Abkühlung, welche aus dem komprimierten Gase die Wärme fortnimmt, wird durch Wasser von gewöhnlicher Brunmentemperatur bewirkt.

Die Kompressoren.

Zum Verdichten des zu verflüssigenden Gases dienen Luftpumpen, Kompressoren, welche so stark konstruiert sind, daß sie bei den erzeugten hohen Spannungen genügend widerstandsfähig sind. Der früher erwähnte Apparat von Matherer, welcher lange Zeit zur Erzeugung von flüssiger Kohlensäure in wissenschaftlichen Laboratorien diente, war das Muster für die Maschinen, mit deren Hilfe man die Gase im Fabriksbetriebe verflüssigte. Bei dem größeren Betriebe genügte allerdings nicht die einfache Abkühlung des Behälters, in welchen das Gas hineingepreßt wurde. Es mußte ein besonderer Kühler eingeschaltet werden, um die größeren Mengen des komprimierten Gases genügend abkühlen und verflüssigen zu können. Auch mußte für die Kühlung des Kompressors selbst gesorgt werden. Statt des einen, mit der Maschine fest verbundenen Rezipienten mußte eine größere Anzahl Verwendung finden, von denen mehrere an den Apparat angeschlossen werden konnten. Nachdem sie mit dem flüssigen Gase gefüllt waren, mußten sie durch leere ersetzt werden können.

Da die Erzeugung des hohen Druckes verhältnismäßig zu viel Kraft erfordert, so bewirkt man unter Anwendung von mehreren Kompressoren ein stufenweises Verdichten des Gases. In der Regel wird dieses durch einen Vorkompressor

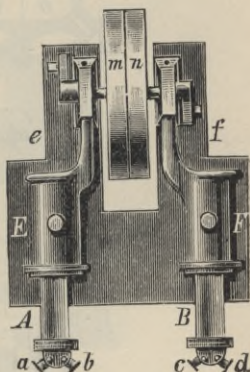
aus einem Gasometer angesogen und bis zu einer Spannung von $1\frac{1}{2}$ bis 3 Atmosphären verdichtet, der eigentlichen Verflüssigungsmaschine, welche meistens selbst zweistufig mit zwei Kompressionspumpen arbeitet, zugeführt. Fig. 4 zeigt uns die Einrichtung derselben.

Die beiden horizontal liegenden Kompressionspumpen A und B, deren Kolben mittels der Pleuelstangen e und f durch die im Winkel von 180° gestellten Kurbeln g und h auf der Achse l in Bewegung gesetzt werden, stehen durch die Riemenscheiben m n nebst Riemen mit einer Transmissionswelle, welche die Übertragung der Kraft des Motors bewirkt, in Verbindung. A ist der größere, B der kleinere Kompressionszylinder. Das Gas tritt durch a ein und wird in A bis auf 7 bis 10 Atmosphären Druck zusammengepreßt. Das durch die Kompression erhitzte Gas tritt bei b aus und wird, nachdem es in einer Kühlschlange wieder auf die gewöhnliche Temperatur gebracht ist, durch c dem kleineren Kompressor B zugeführt. Dieser preßt das Gas bis auf den zur Verflüssigung erforderlichen Druck, bei Kohlen- säure auf 50 bis 60 Atmosphären, und treibt es durch d nach dem Kondensator, wo es durch Abkühlung verflüssigt wird und schließlich in die daselbst angeschlossenen eisernen oder stählernen Flaschen.

Die Konstruktion der beiden Kompressionspumpen A und B ist eine gleiche; sie unterscheiden sich nur durch die Durchmesser der Preßkolben. Fig. 5 zeigt die innere Einrichtung eines solchen Kompressors und Fig. 6 die der dabei in Anwendung kommenden Ventile.

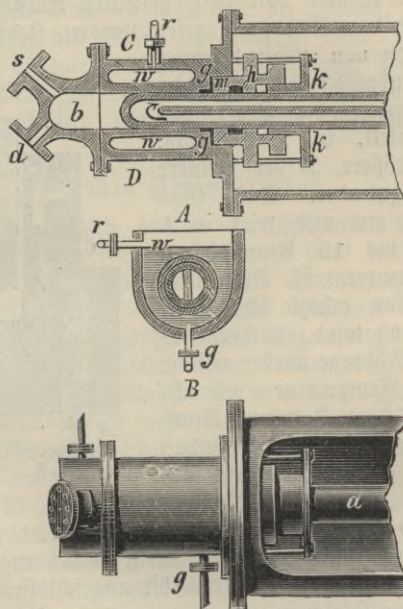
Der Preßkolben a ist gewöhnlich aus Gußeisen hergestellt. Seine Form ist zylindrisch mit halbtugeliger Ab- rundung des freien Endes. Er paßt genau in die Höhlung b,

Fig. 4.



in welcher er sich hin und her bewegt. Der Kolben ist hohl; er wird durchflossen in der Richtung der Pfeile von einem Kühlwasserstrom, welcher mit Hilfe von Gummischläuchen aus der Leitung zu- und abgeführt wird. Eine Scheidewand in der Höhlung des Kolbens bewirkt, daß das Kühlwasser diesen

Fig. 5.

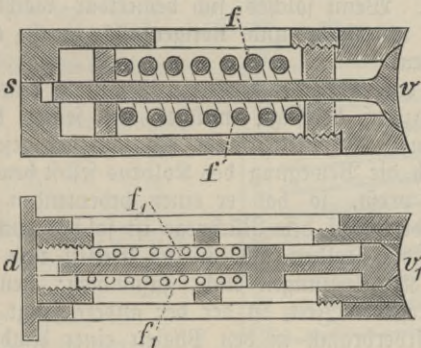


bis zu dem abgerundeten Ende und wieder zurück durchfließen muß. In dem Stutzen *s* sitzt das Saugventil, in *d* das Druckventil. Diese Ventile, deren Einrichtung aus Fig. 6 deutlich zu ersehen ist, füllen die dicht verschlossenen Stutzenhöhlungen ganz aus und schließen mit ihren konkaven Endflächen die Kolbenhöhhlung so genau ab, daß der Preßkolben selbst bei seiner Vorwärtsbewegung bis auf einige Milli-

meter die Höhlung ganz ausfüllt. Auf diese Weise wird der „schädliche Raum“ auf ein Minimum reduziert. Oberhalb der Ventilstutzen münden das Saug- und das Druckrohr in die hinteren Teile der Ventilstutzenhöhlen, und zwar an den Stellen, wo das Gas in das Saugventil eintritt, beziehungsweise das Druckventil wieder verläßt.

Bei dem Saugventil *s* wird das Ventil *v* durch eine Spiralfeder *f* in der Richtung nach außen gegen den Ventilsitz gedrückt, so daß dasselbe sich nur dann öffnet, wenn beim Rückgange des Kolbens *a* in *b* ein Vakuum entsteht, welches

Fig. 6.



das angesogene Gas ausfüllt. Bei dem Druckventil *d* ist das Umgekehrte der Fall.

Das Wasser, welches den Kompressor beständig kühlen muß, tritt bei *q* ein, durchströmt die hohlen Wände *w w* und fließt durch das Rohr *r* wieder ab. Da der Hohlraum *w* oben offen ist, so kann er zu jeder Zeit von Schlamm und sonstigen Ausscheidungen leicht gereinigt werden.

Von größter Wichtigkeit ist die Dichtung des einseitig wirkenden Kolbens nach außen hin. *g* ist eine genau gearbeitete Ledermanschette, welche mit ihrem zylinderförmigen Teile genau den Kolben umschließt, während der andere ringförmige Rand die Dichtung zwischen dem Kompressions-

Zylinder und dem durch Schrauben angedrückten Metallring h bewirkt. Zwischen dem ringförmigen Metallkörper h und dem Kolben a findet dann noch mittels der Stopfbüchse k und deren Packung i eine Abdichtung statt. Da durch die Manschette g, welche durch den inneren Druck fest gegen die Kolbenfläche gepreßt wird, absolute Dichtung erfolgt, so hat die Stopfbüchse k nur den Zweck, zu verhindern, daß das in die Höhlung m durch ein Rohr aus einem Schmiergefäß von oben eingeführte Glycerin, welches das leichte Gleiten des Kolbens durch die Dichtungen bewirken soll, nicht ausfließen und verloren gehen kann. Sobald die Manschette nicht dicht schließt, steigen in dem Glycerin-Schmiergefäße Blasen auf. Wenn solches sich bemerkbar macht, muß die Manschette untersucht und nötigenfalls durch eine andere ersetzt werden.

Das eine Ende des Kolbens ist mittels eines Keiles in einem Kreuzkopf befestigt, welcher auf seiner horizontalen Führung durch die Pleuelstange hin und her geschoben wird und dadurch die Bewegung des Kolbens selbst bewirkt. Wenn der Kolben preßt, so hat er einen bedeutenden Gegendruck zu überwinden. Auf dem Rückwege ist solches nicht der Fall. Da die beiden Kolben abwechselnd pressen und saugen, so fallen ihre Kraftleistungen nicht zusammen; denn der eine preßt zu derselben Zeit, in der der andere saugt. Demnach ist der Kraftverbrauch in den Phasen einer Umdrehung sehr verschieden; eine Regulierung findet durch die Zentrifugalkraft des Schwungrades statt.

Die beiden Kolben der Verflüssigungsmaschine haben verschiedene Durchmesser; der Kolben in A ist größer als der in B, da er ein größeres Gasvolum von entsprechend niedrigerer Spannung zu bewegen hat. Das Produkt aus Kolbenquerschnitt und Druck ist bei beiden ziemlich gleich; daher beanspruchen auch beide Kompressionspumpen die gleiche Kraft. In A wird das Gas soweit zusammengepreßt, daß seine Spannung etwa 7 bis 10 Atmosphären beträgt; in B wird dann die Kompression fortgesetzt, bis bei 50 bis 60 Atmosphären (bei Kohlensäure), je nach der Temperatur, Verflüssigung erfolgt.

Die Kondensatoren.

Infolge des zweimaligen Zusammenpressens ist auch eine zweimalige Kühlung des Gases erforderlich. Die hierfür erforderlichen Kühlapparate sind einfacher Art. Die von der Kühlflüssigkeit zu absorbierende Wärmemenge ist bei der geringen spezifischen Wärme der Gase nicht bedeutend. Da die zu kühlenden Gase sich in hohen Spannungen befinden, so ist es am bequemsten, die Kühlung in starkwandigen

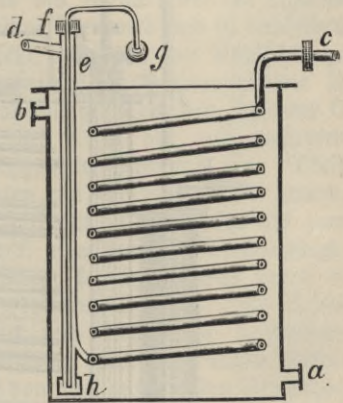
Kohrspiralen durch Wasser zu bewirken. Für die Abkühlung des aus A kommenden komprimierten Gases kann man eine schmiedeeiserne oder stählerne Schlange von 30 bis 40 mm lichter Weite in Anwendung bringen und genügen beispielsweise zirka 25 Windungen von 1 m Durchmesser bei einer Produktion von 100 kg flüssiger Kohlensäure pro Stunde. Die Kühlischlange für das aus B kommende, hoch komprimierte Gas ist 25 mm weit und hat entsprechend größere Wand-

stärke. Um die nötige Kühlfläche zu erzielen, müssen die Windungen recht zahlreich sein; zirka 120 Windungen bei 50 bis 60 cm Durchmesser sind erforderlich für eine stündliche Produktion von 100 kg Kohlensäure.

Man bringt wohl die Kühlischlangen für A und für B in dasselbe Wassergefäß; doch ist es dann zu empfehlen, sie in zwei verschiedene Abteilungen, welche durch eine Scheidewand voneinander getrennt sind, einzusetzen und jede besonders zu kühlen.

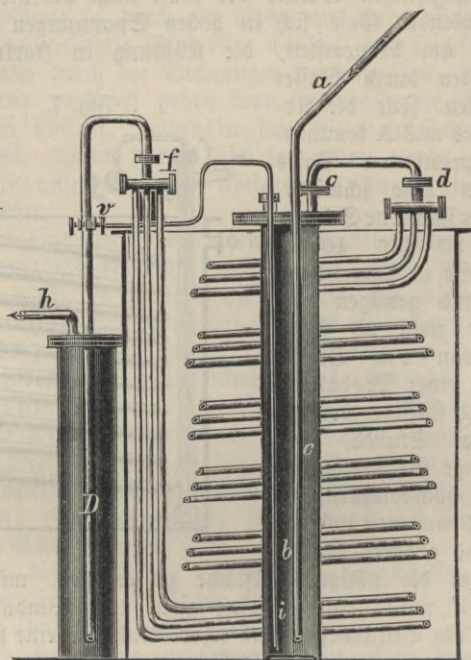
Wir nehmen an, daß zwei besondere Kühler vorhanden sind. Fig. 7 stellt den Kühlapparat für den größeren Kom-

Fig. 7.



pressor A dar. In dem eisernen Wassergefäße ist die Kühlschlange so befestigt, daß sie leicht ganz herausgenommen werden kann. Das Gas tritt bei c ein und verläßt bei d die Rohrspirale. Das Kühlwasser fließt unten bei a in das

Fig. 8.



Wassergefäß ein und oben durch b seitlich wieder ab. An der tiefsten Stelle der Kühlschlange, bei h, sammelt sich das durch das Gas aus dem Kompressor fortgeführte Glycerin. Dasselbe wird von Zeit zu Zeit durch ein dünnes, von g bis h gehendes, bei f durch eine Stopfbüchse in das aufsteigende Ende der Kühlschlange eingeführtes Kupferrohr ent-

fernt. Wird das Ventil g geöffnet, so drückt die Gasspannung das Glycerin durch das Kupferröhrchen nach außen.

Der Kühler für den Kompressor B ist ähnlich eingerichtet, wie der eben beschriebene. Es wurde bereits erwähnt, daß die Rohrspirale dickwandiger sein und zahlreichere Windungen haben muß. Man kann auch mehrere, parallel nebeneinander liegende Schlangenrohre durch gußeiserne Querstücke verbinden. Fig. 8 zeigt die Einrichtung eines solchen Kühlers.

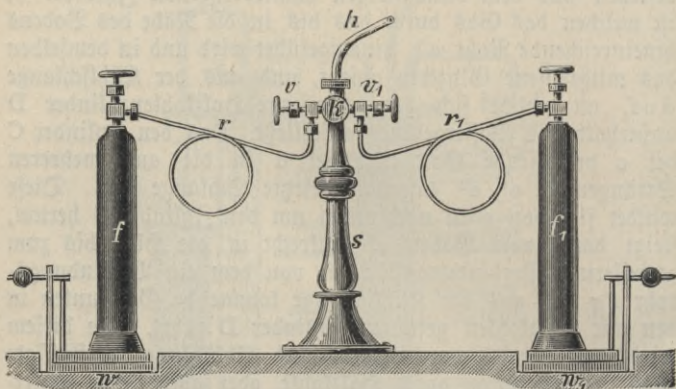
Die in das schmiedeeiserne Wassergefäß eingesetzten und leicht aus demselben herauszunehmenden Kühlvorrichtungen bestehen aus dem dickwandigen schmiedeeisernen Zylinder C, in welchen das Gas durch das bis in die Nähe des Bodens hineinreichende Rohr a b hineingeführt wird und in demselben das mitgerissene Glycerin absetzt, und aus der Kühlschlange d e f, an welche sich der gußeiserne Holzkohlenzylinder D außerhalb des Wassergefäßes anschließt. Das den Zylinder C bei c verlassende Gas tritt bei d in die aus mehreren Strängen e, e¹, e² zusammengesetzte Schlange ein. Diese windet sich von oben nach unten um den Zylinder C herum, steigt dann vom Boden ab senkrecht in die Höhe bis zum gußeisernen Verbindungsstücke f, von dem ein Verbindungsrohr f g das aus der Kühlschlange kommende Gas unten in den mit Holzkohlen gefüllten Zylinder D führt. In diesem wird das bereits durch Druck und Abkühlung verflüssigte Gas der Filtration durch Holzkohle oder auch kleine Kieselsteine unterworfen und dadurch von noch anhaftenden Glycerin-, Wasser- und Staubteilchen befreit. Durch das Rohr h wird die Flüssigkeit nach der Fällvorrichtung geführt, woselbst sie in die daselbst angeschlossenen Flaschen getrieben wird. In dem Zylinder C scheiden sich aus derselben noch Glycerin und Wasser ab und wird die um dem Boden sich allmählich sammelnde Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch das kupferne Röhrchen i k v herausgedrückt, sobald man das Ventil v öffnet.

Die Füllvorrichtungen.

Die Füllvorrichtung, welche mit dem Rohre h verbunden ist, wird bei größeren Betrieben so eingerichtet, daß mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt werden können. Von

einem festen, durch eine Säule *S* (siehe Fig. 9) gestützten Punkte des Rohres *h* aber läßt man sovieler Zweigrohre abgehen, als man gleichzeitig Flaschen anlegen will. Man läßt das Rohr *h* in dem hohlen Kopfe *k* der gußeisernen Säule *S* endigen. In passende Durchbohrungen des Säulenkopfes sind Ventile $v v^1$ dichtschließend eingedreht und von den Ventilstutzen führen dünne, trompetenartig gebogene, federnde Kupferröhren nach den entsprechenden Stutzen der

Fig. 9.



Flaschenventile $u u^1$, um das aus *h* kommende verflüssigte Gas in die Stahlflaschen ff^1 zu leiten.

Die Flaschen selbst stehen auf kleinen, mit Gewichten belasteten Dezimalwagen, welche das Gewicht des aufgenommenen verflüssigten Gases anzeigen. Soll eine angeschlossene Flasche *f* gefüllt werden, so öffnet man die Ventile *u* und *v*, damit die Flüssigkeit in den Behälter getrieben werden kann. Die Schale der Wage *w* ist mit so vielen Gewichten belastet, als dem Eigengewichte der Flasche zuzüglich dem Gewichte der aufzunehmenden Flüssigkeit entsprechen. Sobald das Durchschlagen der Wage bemerkbar wird, ersetzt man nach dem Schließen der Ventile die gefüllte Flasche durch eine leere.

Eine Abfüllwage neuester Konstruktion wird durch die Figuren 10, 11 und 12 in verschiedenen Ansichten abgebildet. Der untere Teil der Wage wird in eine Vertiefung des Fußbodens so gestellt, daß die Plattform derselben mit der Fußbodenfläche in einer Höhe zu liegen kommt. Die Wage

Fig. 10.

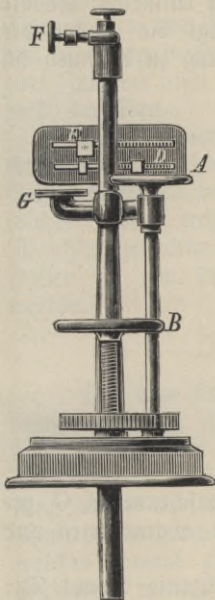
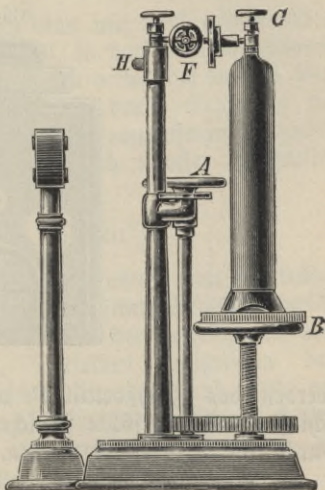


Fig. 11.



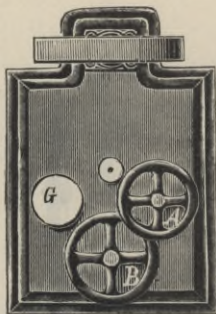
ist verstellbar, so daß die Stahlflaschen aller Größen auf derselben gefüllt und gewogen werden können.

Mittels Handrad A läßt sich durch Zahnräder und Schraube der Teller B, auf welchen die Flasche gestellt wird, auf- und abwärts bewegen, so daß der Zwischenraum zwischen Teller und Ventilananschluß jeder Flaschenlänge genau angepaßt werden kann. Die zu füllende Flasche wird auf den Teller gestellt und durch den erwähnten Mechanismus soweit ge-

hoben oder gesenkt, daß der seitliche Stutzen des Flaschenventiles genau vor das Mundstück der Fülleitung paßt und mittels einer durch ein großes Handrad schnell drehbaren Überwurfmutter dicht damit verbunden werden kann.

Alsdann wird das Leergewicht der Flasche durch das Laufgewicht der Skala D eingestellt, d. h. die Wage in das Gleichgewicht gebracht und das Laufgewicht E soweit vorgeschoben, als es der Füllung der Flasche entspricht. Sobald die Flasche beinahe vollgefüllt ist, schlägt die Zunge der Wage aus. Nachdem die vollendete Füllung zu erkennen ist,

Fig. 12.



werden das Zulassventil F und das Flaschenventil C geschlossen. Die gefüllte Flasche kann nun abgenommen und durch eine leere ersetzt werden.

Es werden mehrere Füllwagen gleichzeitig benutzt. Die Zahl derselben richtet sich nach der Größe der Anlage.

Die Holzkohlen- und Chlorkalziumzylinder.

Bevor die zu verdichtenden Gase den Kompressoren zugeführt werden, müssen sie von Feuchtigkeit befreit werden. Das Trocknen geschieht durch Chlorkalzium. Hohe zylindrische Gefäße, welche in der Nähe des unteren Bodens einen Siebboden haben, werden mit Stücken wasserfreien Chlorkalziums gefüllt. Wenn dann das zu verdichtende Gas auf dem Wege

nach den Kompressoren durch zwei etwa 3 m hohe und $\frac{1}{2}$ m weite Zylinder geführt wird, so absorbiert das Chlorkalzium das im Gase noch enthaltene Wasser. Vor den Trockenzylindern pflegt man wohl noch ein gleichgestaltetes, aber mit Holzkohlen gefülltes Gefäß in die Leitung einzuschalten. In demselben wird ein großer Teil des mitgerissenen Wassers abgesondert, so daß der Verbrauch an Chlorkalzium geringer ist.

Bei den Gasen, welche in feuchter Beschaffenheit die Eigenschaften von Säuren haben und Metall angreifen, muß das Trocknen besonders sorgfältig ausgeführt werden. Wenn zwei Zylinder nicht genügen, verwendet man eine noch größere Zahl derselben.

Wenn Sauerstoff oder ein Gas mit stark oxydierenden Eigenschaften verdichtet werden soll, so darf kein brennbares Schmiermaterial bei den Kompressoren verwendet werden. Ein solches würde entzündet werden und durch Explosion die Maschine zerstören. Man richtet die Kompressoren in diesen Fällen so ein, daß die Kolben durch Wasser geschmiert werden.

Die Behälter („Flaschen“).

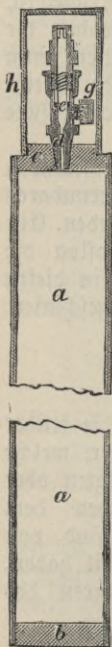
Mit dem Namen „Flaschen“ bezeichnet man die früher schmiedeeisernen, jetzt stählernen zylindrischen Behälter, welche zum Aufbewahren und zum Versenden der verflüssigten oder komprimierten Gase dienen. Dieselben entsprechen dem Rezipienten an dem Rattererschen Apparate und sind von demselben dadurch verschieden, daß sie nur ein Ventil haben, welches sowohl zum Füllen als auch zum Entleeren des Zylinders dient.

Die schmiedeeiserne Flasche.

Früher wurden diese Flaschen in der Weise hergestellt, daß man gezogene schmiedeeiserne Rohre von 120 mm lichte Weite mit 9 bis 10 mm starken Wänden auf bestimmte Längen, meistens 1 bis 1.2 m, abschnitt und die offenen Enden durch eingeschweißte eiserne Scheiben verschloß. In eine mit Gewinde versehene Öffnung im Zentrum der oberen, 25 mm starken Bodenplatte wurde das aus Rotguß hergestellte

Flaschenventil (siehe Ventile) luftdicht eingeschraubt. Eine schmiedeeiserne Flasche der älteren Konstruktion zeigt Fig. 13. An der zylindrischen Flasche *a* ist *b* der eingeschweißte untere, *c* der obere Boden. Die zum Schutze des Ventiles dienende Kappe *h* wird mittels Schraubengewinde an einem Vorsprung der oberen Bodenplatte befestigt. Das Ventil ist in der Zeichnung in eine konische Durchbohrung der oberen Bodenplatte eingeschraubt.

Fig. 13.



Von den eisernen Flaschen wog je eine, welche 10 *kg* flüssige Kohensäure aufnehmen konnte, 42 bis 45 *kg*, so daß die gefüllte Flasche durchschnittlich zirka 53 *kg* schwer war. Dazu kamen noch einige Kilogramm für die Verschlusskappe. Dieses verhältnismäßig große Gewicht des Gefäßes verteuerte den Transport der Kohensäure, namentlich bei weiten Entfernungen, ganz erheblich. Aus diesem Grunde hat man sich vielfach bemüht, leichtere Behälter für verflüssigte Gase herzustellen. Man versuchte es, statt der schmiedeeisernen Rohrenden stählerne von etwas geringerer Wandstärke zu nehmen und dieselben in der alten Weise durch eingeschweißte Bodenplatten zu verschließen. Auch zog man die Ränder der Rohrenden in der Schweißhitze nach innen zusammen, so daß die Böden bei geringerm Durchmesser entsprechend leichter wurden. Aber alles dieses bildete nur den Übergang zu den durch direkte Walzverfahren hergestellten nahtlosen Stahlflaschen, welche bei erheblich geringerer Wandstärke eine große Haltbarkeit und ein geringes Gewicht besitzen.

Die Stahlflaschen.

Die ersten Kohensäurebehälter aus nahtlosem Gußstahl wurden in den Mannesmann-Röhrenwerken angefertigt, und zwar nach folgendem Verfahren. Ein ursprünglich voller zylindrischer Stahlblock wird durch die Vorgänge beim Walzen unmittelbar in ein Rohr von entsprechend größerer

Länge verwandelt, und zwar in der Weise, daß die bei dem ursprünglichen Blocke parallel zur Achse verlaufenden Fasern aus dem massiven Zylinder in spiralförmiger Anordnung auf die Mantelfläche des neugebildeten Rohres umgelagert werden.

Es ist klar, daß durch das gewöhnliche Walzverfahren irgend welche unganze, mit Spaltflächen oder Blasen behaftete Stellen nicht zu beseitigen sind und daß solche Stellen die Festigkeit des in einen dünnen Zylindermantel umgeformten Metallstückes sehr beeinträchtigen.

Während man bisher vergeblich nach einer geeigneten Methode gesucht hatte, massive Körper auf das Vorhandensein von Spaltflächen und Blasen im Inneren zu prüfen, bietet das Mannesmannverfahren eine sichere Gewähr dafür, daß nur ein durchwegs ganzes und dichtes Material zum Walzen verwendet wird, da die Fabrikation an sich eine zuverlässige Prüfung des verarbeiteten Materiales ergibt und das fertig gewalzte Stück notwendig von tadelloser Beschaffenheit sein muß. Durch eine große Versuchsreihe wurde bewiesen, daß die nach diesem Verfahren gewalzten Rohre eine große Festigkeit gegen inneren Druck besitzen. Auch bietet das Verfahren den nicht unerheblichen Vorteil, daß alle Schweißnähte, sogar an den Böden, ganz fortfallen, da einerseits der untere Boden gleich beim Walzen hergestellt wird, während das andere offene Ende in der Schweißhitze soweit durch Walzen zusammengezogen wird, daß in die so verengte, mit Gewinde versehene Öffnung das Ventil direkt eingeschraubt werden kann.

Was nun das zu diesen nahtlosen Flaschen verwendete Material betrifft, so ergeben sich dessen Vorzüge aus den nachstehenden Betrachtungen.

Bei dem zu den schmiedeeisernen Flaschen zur Verwendung kommenden Materiale ist es die Hauptbedingung, daß dieses gut schweißbar ist. Man ist daher gebunden an ein Eisen von niedrigem Kohlenstoffgehalt, dessen Bruchfestigkeit erfahrungsgemäß bei 30 bis 38 *kg* auf den Quadratmillimeter gelegen ist. Dieses Material muß, um ein Rohr daraus herzustellen, durchwegs auf die Schweißhitze gebracht

und hierdurch in seinem Gefüge gelockert werden, während es nur in der Schweißnaht selbst wieder eine Verdichtung erfährt. Zu den nahtlosen Röhren und Flaschen wird ein Siemens-Martinstahl von 50 bis 70 kg Bruchfestigkeit verwendet, welcher bei dem Walzen überhaupt nicht auf die Schweißhitze, sondern nur bis zur gewöhnlichen Walztemperatur erwärmt wird und auf seinen gesamten Außen- und Innenflächen, neben der spiralförmigen Anordnung der Fasern, eine ununterbrochene Verdichtung erfährt.

Bei der Prüfung der Mannesmannröhren auf inneren Druck in der mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg ergaben sich nachstehende Resultate:

Innendurchmesser in Millimeter	Wandstärke in Millimeter	Bruchbelastung Atmosphären	Druck auf den Quadratmillimeter in Kilogramm
126	6·0	561·9	58·9
126	5·6	535·6	60·2
126	6·0	482·9	50·7
23·3	0·85	509·0	69·8
23·8	1·0	562·0	66·9
23·8	1·0	632·0	75·2

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß ein Aufreißen dieser Stahlröhren durch inneren Druck bei Belastungen von 50·7 bis 75·2 kg auf den Quadratmillimeter, je nach der Art des verwendeten Stahles, erfolgt. Werden die Röhren aus Tiegelstahl gewalzt, so befindet sich die Bruchgrenze erst bei 95 kg und darüber.

Bei den Kohlen säureflaschen, welche nach diesem Walzverfahren hergestellt werden, ist bei der Berechnung der Wandstärken ein Betriebsdruck von 10 kg und für den Probedruck auf 20 kg auf den Quadratmillimeter zugrunde gelegt. Aus der obigen Tabelle ergibt sich, daß diese Flaschen bedeutend höheren Druck aushalten können.

Da diese Stahlrohre sowohl bei kalter, wie bei warmer Bearbeitung die weitgehendsten Formveränderungen ertragen, ohne daß sie aufreißen, so wird durch die Umgestaltung der-

selben zu Kohlen säureflaschen die Haltbarkeit dieser durchaus nicht vermindert.

Fig. 14 stellt eine Stahlflasche der Mannesmann-Walzwerke dar. Die Wandstärken dieser Behälter und infolge davon die Gewichte derselben sind erheblich geringer als die der schmiedeeisernen Flaschen von gleichen Inhalten. Der untere Boden ist abgerundet gestaltet. Damit die Flasche aufrecht stehen kann, ist dieselbe am unteren Ende mit einem oben runden und unten viereckig gestalteten Fu ße versehen, wie es die Figur zeigt. Dieser Fuß verhindert auch das Rollen der liegenden Flasche, gemäß einer Vorschrift der Beförderungsbedingungen seitens der Eisenbahn. Der Flaschenhals ist soweit verengt, daß das Ventil mittels eines konischen Gewindes direkt in denselben hineingeschraubt werden kann. Zur Verstärkung des Flaschenhalses dient dann noch ein ringförmiges Metallstück, an welches die Kappe *k* zum Schutz des Ventiles mittels Schraubengewinde angeschlossen werden kann. Das Ventil selbst ist möglichst kurz und so konstruiert, daß die Schutzklappe recht klein und leicht sein kann (siehe Ventile). Das Gewicht des Ventiles, einschließlich Verschlußmutter, beträgt nur etwa 710 g. Die nachstehende Tabelle zeigt, wie sich die Dimensionen und Gewichte dieser Behälter zueinander verhalten.

Fassungsraum für Kohlen säure <i>kg</i>	5	8	10	15	20	25	50	100
Wasserinhalt <i>l</i>	6·7	10·72	13·4	20·1	26·8	33·5	67	134
Außendurchmesser <i>D mm</i>	140	140	140	160	203	203	203	203
Wandstärke <i>w mm</i>	5	5	5	5·5	6·5	6·5	6·5	6·5
Höhe ohne Ventil <i>H mm</i>	630	920	1130	1260	1100	1340	2520	4900
Leergewicht ohne Ventil zirka <i>kg</i>	15	20	23	31	42	50	87	162

Der Fassungsraum der Flaschen wird durch direkte Wägung des Wasserinhaltes bestimmt. Eine gesetzliche Vorschrift bestimmt, daß je auf 1 *kg* flüssige Kohlen säure 1340 *cm*³ Fassungsraum in den Flaschen vorhanden sein soll, damit bei der Ausdehnung durch Erwärmung der Druck nicht sehr erheblich steigen kann. Bekanntlich hat die flüssige Kohlen-

säure einen sehr bedeutenden Ausdehnungs-Koeffizienten (siehe Kohlensäure). Wenn eine Kohlensäureflasche ganz oder nahezu ganz mit flüssiger Kohlensäure vollgefüllt würde, so stiege bei Erwärmung infolge der großen Ausdehnung der Druck sehr schnell auf solche Höhe, daß ein Platzen unvermeidlich wäre.

Fig. 14.

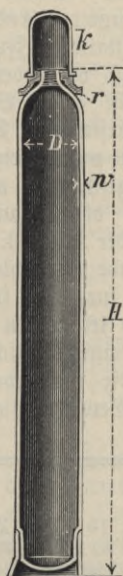
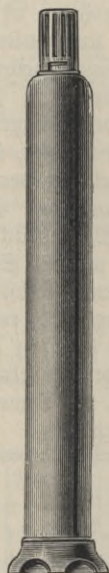


Fig. 15.



Die früher zuweilen vorgekommenen Explosionen waren meistens auf den Umstand zurückzuführen, daß man die Flaschen zu sehr vollgefüllt und für die Ausdehnung durch die Wärme nicht den erforderlichen Spielraum gelassen hatte. Da solche Explosionen meistens durch die Sonnenwärme verursacht waren, so wird auch durch eine andere polizeiliche Vorschrift noch bestimmt, daß die mit verflüssigten Gasen gefüllten Behälter auf dem Transport immer bedeckt und gegen Sonnenstrahlen geschützt sein sollen.

Die Anfertigung der nahtlosen Stahlflaschen nach dem Mannesmannverfahren hat Nachahmung gefunden und ist es den Konkurrenten gelungen, ebenso leichte und haltbare, nahtlose Stahlbehälter herzustellen.

Durch recht gleichmäßige Wandstärken und geringe Gewichte zeichnen sich die nahtlosen Stahlflaschen der Aktiengesellschaft „Phönix“ in Paar bei Ruhrort aus, wie nachstehende Tabelle beweist:

Inhalt		Außenmaße in mm			Flaschen- gewicht kg	Bemerkungen
Kohlen- säure kg	Wasser kg	Durch- messer	Länge	Wand- stärke		
1	1·4	75	400	3	2·7	Gewicht ohne Fuß, Ventil und Kappe
1·5	2	75	520	3	3·5	
2	2·7	100	480	3·5	5	
4	5·4	100	930	3·5	9	
4	5·4	140	480	5	11	
5	6·7	140	580	5	13	Gewicht mit Fuß, Ventil und Kappe
8	10·7	140	920	5	18	
10	13·4	140	1120	5	21	
15	20·1	180	900	6·5	32	
20	26·8	180	1320	6·5	40	
20	26·8	205	1100	7	40	
25	33·6	205	1300	7	50	
27	36·2	205	1400	7	54	
30	40·2	205	1550	7	60	

Bei der Phönixflasche ist der Flaschenhals dickwandiger gestaltet als bei der Mannesmannflasche und das ringförmige Metallstück fortgelassen. Die Schutzkappe wird mittels Gewinde direkt an dem Flaschenhalse befestigt.

Zur Erzeugung dieser Behälter wird ein durch Walzen und Schmieden vorgearbeiteter Stahlblock benutzt. Vermittels einer Anzahl Operationen unter Anwendung eines sehr hohen Druckes, hervorgebracht durch große hydraulische Pressen, gelingt es bei stetiger Veredlung des Stahles und bei Vermeidung jeder Überhitzung desselben, die Behälter ohne jede

Schweißung herzustellen und denselben eine minimale Wandstärke zu geben.

In ähnlicher Weise stellt die Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik in Düsseldorf nach einem dem Geheimen Baurat Ehrhardt patentierten Preßverfahren solche nahtlose Behälter zur Aufbewahrung hochgepannter Gase und flüssiger Kohlenäure her (Fig. 15). Auch diese werden aus besonders gutem Stahl durch das eigenartige Preßverfahren mit dem Boden aus einem Stück gänzlich ohne Schweißung angefertigt. Während der Umformung zu dem Hohlkörper wird das Material durch das Pressen derartig verdichtet, daß die Behälter bei erheblich dünneren Wänden einen beträchtlich höheren Druck aushalten als die aus Schmiedeeisen gewalzten.

Auch diese sogenannte „Rheinische Flasche“ zeichnet sich durch gleichmäßige Wandstärke und leichtes Gewicht aus.

Alle Behälter, welche zum Transport und zum Aufbewahren von verflüssigten Gasen dienen, müssen vor dem Gebrauch amtlich einer Wasserdruckprobe, welche in bestimmten Zwischenzeiten zu wiederholen ist, unterworfen werden. Auch ist für die einzelnen Gasarten vorgeschrieben, wie groß der Gefäßraum für 1 kg Füllung sein muß. Die nachstehende Tabelle enthält die Bedingungen, welche für den Transport der verflüssigten Gase des Handels durch die deutschen Eisenbahnen vorgeschrieben sind:

Verflüssigte Gase	Für 1 kg Füllung erforderlicher Gefäßraum in Liter	Vorgeschriebener Druck bei der amtlichen Prüfung in Atmosphären	Druckprobe muß wiederholt werden in Jahren
Stickoxydul	1.34	250	3
Kohlenäure	1.34	250	3
Schweflige Säure . .	0.80	30	1
Chlor	0.90	50	1
Ammoniak	1.86	100	3

Die Druckprobe ist durch ein gestempeltes Attest zu bescheinigen. Das Datum der erfolgten Prüfung sowie der

amtliche Stempel sind in die Flaschenwand leicht und deutlich erkennbar einzuschlagen.

Es hat sich bei zahlreichen Versuchen ergeben, daß die nahtlosen Stahlflaschen erst bei etwa 500 Atmosphären Druck zerstört werden. Es findet gewöhnlich nur ein Aufreißen statt; niemals werden Bruchstücke abgerissen und fortgeschleudert.

Gegen Kosten sind die Stahlflaschen äußerlich durch Ölfarbenanstriche zu schützen. Im Innern haben die verflüssigten Gase keine Einwirkung auf das Metall, sobald sie ganz trocken sind. Sobald sie aber Feuchtigkeit enthalten, wird das Eisen von der Kohlensäure, der schwefligen Säure oder dem Chlor angegriffen, und zwar von den beiden letzteren Gasen mehr als von der Kohlensäure.

Die Ventile.

Bei den in der Industrie der verdichteten Gase benutzten Apparaten kommen alle möglichen Ventile und Hähne, welche zur Absperrung von Gasen und Flüssigkeiten dienen, zur Verwendung. Dieselben müssen da, wo es sich um hohe Drucke handelt, entsprechend stark konstruiert werden. Wir wollen uns hier nur mit zwei Ventilarten, welche ganz eigenartig konstruiert sind, eingehend beschäftigen; es sind dieses die Flaschenventile und die Druckreduzierventile.

Die Flaschenventile.

Die zum Verluß der zylindrischen Behälter (Flaschen), in denen die verdichteten Gase aufbewahrt werden, dienenden Ventile sind im Laufe der Zeit vielfach verändert worden. Die ältesten waren dem Regelventil nachgebildet. Ein Metallkonus wurde mittels einer durch eine Stopfbüchse gedichtete und durch Handrad und Gewinde verschiebbaren Spindel auf den Sitz gedrückt und dadurch der in der Mitte des letzteren ausmündende Kanal für das verdichtete Gas verschlossen. Wegen des hohen Druckes mußte sehr fest angedrückt werden. Dadurch wurde die Dichtungsfläche sehr bald so verändert, daß ein dichter Verluß nicht mehr möglich war. Der Konus wurde gewöhnlich aus Stahl, dagegen der Sitz

aus weicherem Metall, wie Messing oder Rotguß, hergestellt. Man versuchte nun mit gutem Erfolge den Verschluss dadurch zu bewirken, daß man einen an der Spindel befestigten Hartgummistopfen auf den ganz ebengestalteten Ventilsitz preßte und so den Kanal verstopfte. Der Stopfen war an der Spindel drehbar und konnte durch eine Führung so festgehalten werden, daß er die Drehung der Spindel nicht mitmachte und sich nur auf- und abwärts bewegen ließ. Die Dichtungsflächen sowohl am Sitz als auch am Hartgummistopfen wurden recht glatt abgeschliffen.

Dieser Hartgummistopfen ist bei allen Flaschenventilen auch heute noch im Gebrauch, da man noch nichts Besseres gefunden hat. Da er durch die Reibung des mit großer Gewalt durchströmenden Gases allmählich ausgehöhlt wird, so muß er in längeren Zeiträumen durch einen neuen ersetzt werden.

Fig. 16 zeigt die Konstruktion eines älteren Flaschenventiles. Der Ventilkörper A hat am unteren Ende a ein konisches Gewinde, mittels welchem er dicht in den Hals der Stahlflasche eingeschraubt werden kann. Der seitliche Stutzen b hat in seinem Innern die Ausströmöffnung p; die Verbindung mit dem Flascheninnern wird durch den Kanal o hergestellt. Der Ventilsitz s, eine ganz ebene und glatt abgedrehte Kreisfläche, in deren Mitte die Durchbohrung o mündet, schließt eine zentrale Ventilaushöhlung nach unten ab, in welche die Ventilspindel t hineinpast. Diese Spindel, welche durch das Handrädchen r drehbar ist, bewegt sich mittels eines Gewindes g beim Drehen auf-, beziehungsweise abwärts. Hierdurch kann man den aus Hartgummi angefertigten zylindrischen Ventilstopfen v vom Ventilsitz s abheben oder auch ihn fest dagegen pressen, um die Kanalöffnung o zu öffnen oder zu verschließen. Der Stopfen v ist in einer Metallhülse befestigt, welche oben einen kopfförmigen Ansatz hat. Dieser ist in eine Aushöhlung des unteren Spindelendes seitlich eingeschoben und wird in der Weise festgehalten, daß v, ohne sich zu drehen, die Auf- und Abwärtsbewegungen der Spindel mitmachen muß. Nach oben findet durch eine Stopfbüchse vollständige Abdichtung zwischen der Spindel t und dem Ventilkörper A statt. Als Packung dient eine mit Talkum und ein wenig reinem Paraffin

verschiedene Baumwollschur. Der Ausgangsstutzen *b* wird durch eine Mutter *f*, in welcher eine Scheibe aus Hartgummi oder Fibrinfasermasse liegt, dicht verschlossen, sobald eine mit verdichtetem Gase gefüllte Flasche im Lager oder auf dem Transport sich befindet.

Die schwache Seite dieses Ventiles war die Stopfbüchse. Wenn diese immer dicht bleiben sollte, so mußte die Mutter *e* von Zeit zu Zeit fest angedreht werden. Solches geschieht ja in den Fabriken nach Bedarf; aber die Kunden, welche die

Fig. 16.

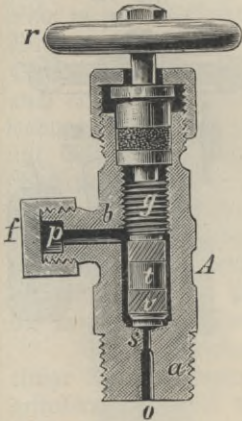
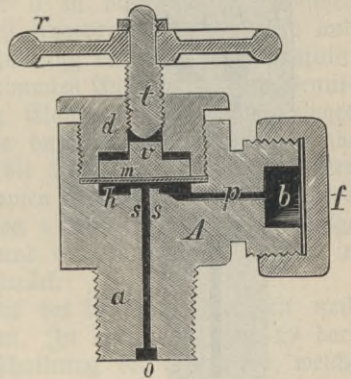


Fig. 17.



Flaschen in Angriff genommen haben, denken in den wenigsten Fällen daran, diese kleine Arbeit zu verrichten. Sie haben auch gewöhnlich keine passenden Schlüssel und keine Kenntnis von der Einrichtung eines solchen Ventiles.

Durch die unzählig vielen Stöße auf dem Transport wurde sehr oft die Packung der Stopfbüchse gelockert und das Ventil undicht. Die Klagen über undichte Flaschen und die Schadenersatzansprüche der Kundschaft waren sehr zahlreich.

Um das Ventil dauernd dicht und von der Aufmerksamkeit der Kunden unabhängig zu machen, hat man sich bemüht,

ein Ventil ohne Stopfbüchse zu konstruieren. Der Verfasser war der erste, welcher 1887 ein Membraneventil, und zwar das durch Fig. 17 dargestellte, konstruierte und in Gebrauch nahm. *a* ist der Stutzen, welcher zur Verbindung mit der Flasche dient, *o* der Kanal für die Kohlensäure, *s* der Ventilsitz, *v* das Ventil selbst und *p* der Ausgangskanal im Stutzen *b*. Die kreisförmige Membranescheibe *m* dichtet mit ihrem Rande

Fig. 18.

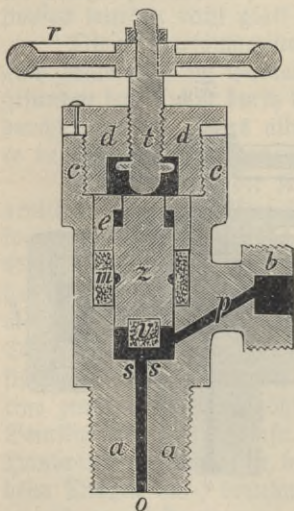
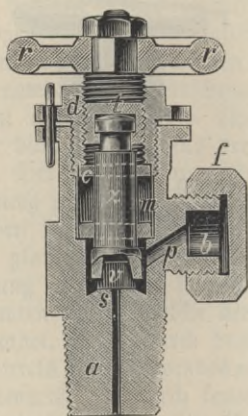


Fig. 19.



die Fuge zwischen *A* und *d* und schließt zugleich die Ventilhöhlung nach oben dicht ab. Wenn das Ventil *v* durch die mittels Handrädchen *r* drehbare Schraube *t* gegen den Ventilsitz *s* gepreßt wird, bildet die aus weicherer Masse hergestellte Membrane *m* zwischen *s* und *v* eine Dichtungsscheibe. Die Durchbiegung von *m* braucht nur äußerst gering zu sein, da das durchströmende Gas nur eine äußerst enge Spalte gebraucht. Beim Zurückdrehen der Schraube *t* werden Membrane und Ventil durch den Druck der Kohlensäure zurückgeschoben.

Es war schwierig, für die Membrane die geeignete Masse zu finden. Die zuerst verwendete Hartgummischeibe wurde infolge der Kälteentwicklung der expandierenden Kohlensäure so hart und spröde, daß sie wie Glas zersprang. Bleiplatten, welche gut dichteten, wurden zu schnell durchgepreßt. Am besten bewährten sich weiche Kupferplatten. Aber auch diese erhielten schließlich Risse infolge der unzähligen Durchbiegungen des in der starken Kälte stahlharten Metalles.

Aus dem Membraneventil entwickelte sich das Gummipufferventil, welches in der Weise konstruiert war, wie Fig. 18 zeigt. Die Dichtung der Ventilspindel z wird durch einen Ring m aus elastischem Gummi bewirkt, welcher durch einen Ring e mittels der Mutter d in der Höhlung zwischen Ventilkörper und Spindel fest eingepreßt gehalten wird und auch eine ringsförmige Einschnürung der Spindel z ausfüllt, wodurch letztere in einer bestimmten Entfernung vom Ventilsitz festgehalten wird. Die Elastizität des Gummiringes (Puffers) m gibt zu, daß die durch das Handrädchen r abwärts gedrehte Schraube t die Spindel etwas nach unten drückt und den Hartgummistopfen v fest gegen den Ventilsitz s preßt. Beim Zurückdrehen von t geht auch z mit v , infolge der Elastizität des Puffers und des Gasdruckes, wieder in die ursprüngliche Stellung zurück.

Das beschriebene Ventil hat im Laufe der Zeit noch einige Veränderungen erhalten. In dem durch Fig. 19 dargestellten Ventil ist die Einschnürung der Spindel z , welche unten mit Führung versehen ist, fortgelassen. Die Schraube t ist mit der Spindel z durch eine Mitnehmervorrichtung verbunden, damit v beim Zurückdrehen emporgezogen wird und damit die Schraube t durch unberufene Hände nicht aus dem Ventil herausgedreht werden kann. Der Gummiring m hat oben und unten Metallringe, von denen der obere durch die Mutter d fest nach unten gepreßt und festgehalten wird. Damit durch die vielen Erschütterungen auf dem Transport die Mutter d sich nicht zurückdrehen und das Ventil undicht werden kann, ist dieselbe mit einer Vorrichtung zum Festhalten derselben in ihrer Stellung versehen.

Das Ventil der Fig. 20 hat anstatt der Schraube *t* am Handrädchen einen ringförmigen Vorsprung, der innen mit Gewinde versehen ist. Dieser umfaßt das ebenfalls mit Gewinde versehene obere Ende des Ventilkörpers so, daß durch das Drehen des Handrades die Aufwärts- und Abwärtsbewegung der mit dem Handrad fest verbundenen Spindel *z* und damit das Öffnen und Schließen des Ventiles bewirkt werden kann.

Fig. 20.

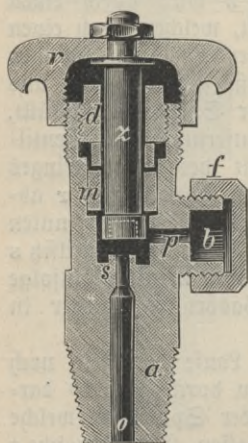
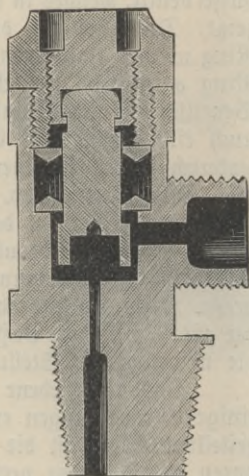


Fig. 21.



Das durch Fig. 21 veranschaulichte „Arborventil“ ist ähnlich konstruiert wie das der Fig. 19. Es zeichnet sich durch saubere Arbeit und ein gutes porenfreies Material (Deltametall oder Stahl) und durch die kleine Form aus, welche letztere die Verwendung kleiner leichter Schutzkappen ermöglicht. Diese sind mit Vierkantschlüsseln versehen, welche auf die Ventilspindeln passen. Daher kann mit Hilfe der Schutzkappe dieses Ventil geöffnet und geschlossen werden. Da den Kunden meistens das hier fortgelassene Handrädchen

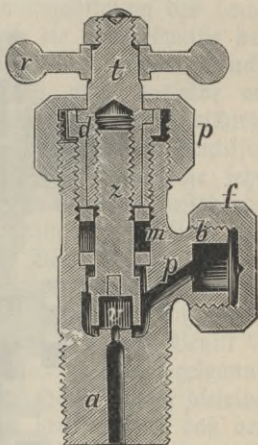
erwünschter ist, so hat man später das Arborventil mit solchem wieder versehen.

Ein gutes Ventil ist auch das durch Fig. 22 dargestellte. Bei demselben wird die Stopfbüchsenmutter *d* durch eine Kontramutter *p*, welche entgegengesetztes Gewinde hat, festgehalten, damit sie in Folge der Erschütterungen auf dem Transport sich nicht zurückdrehen kann. Die Spindel *z* ist mit Führungsleisten versehen, damit sie sich nicht um ihre Achse drehen kann. Sie bewegt sich in der Nuthöhlung der Schraube *t* mittels eines Gewindes auf- und abwärts, je nach der Richtung der Drehung des Handrädchens *r*. Zu bemerken ist hier noch, daß der Hartgummistopfen *v* auf der seitlichen Zylinderfläche von einer starken Hülse eingeschlossen ist. Der Ventilsitz bildet einen Vorsprung; seine Dichtungsfläche ist kleiner als die kreisförmige Dichtungsfläche des Hartgummistopfens.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß die hervorgehobenen Vorzüge auch bei anderen Ventilen zu finden sind, z. B. bei dem sogenannten Securitasventile, welches sich noch besonders dadurch auszeichnet, daß die Teile *t* und *z* mit Differentialgewinden versehen sind, wodurch die Auf- und Abwärtsbewegung des Ventiles zwar langsamer vor sich geht, das Andrücken von *v* gegen den Ventilsitz aber in besonders kräftiger Weise geschieht. Daher ist dieses Ventil ohne große Kraftanstrengung mittels des Handrädchens leicht zu öffnen und besonders fest zu schließen.

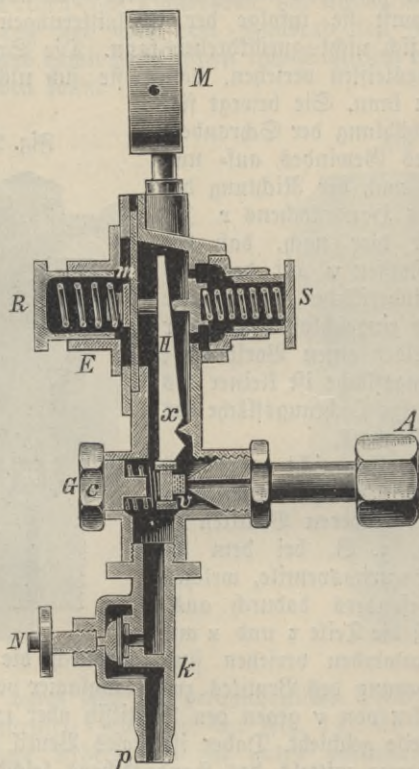
Die Dichtigkeit der Flaschenventile wird wesentlich bedingt durch die Qualität des Materiales, aus dem sie angefertigt sind. Dieses darf nicht porös sein, weil die Poren die Gase durchlassen. Sehr wesentlich ist noch die gute Instand-

Fig. 22.



haltung der Ventile. In dieser Hinsicht sind manche Fabriken recht nachlässig. Namentlich werden die Hartgummistopfen

Fig. 23.



zu lange benutzt. Wenn die Dichtungsflächen derselben sehr abgenutzt sind, so bringen die Fabrikarbeiter mit ihren festen Händen durch sehr festes Zudrehen wohl noch den dichten Verschluss der Ventile hervor. Sehr oft bersten aber die

Hartgummistopfen in Folge des starken Pressens, namentlich auf dem Transport, und lassen durch die Risse das Gas entweichen.

Die Druckreduzierventile.

Um den hohen Druck der komprimierten Gase auf sehr niedrige Drücke zu reduzieren, bedarf man eines eigenartig konstruierten Apparates, welchem folgendes Prinzip zugrunde liegt. Durch eine Membrane, welche dem Drucke des expandierten, niedriger gespannten Gases ausgesetzt ist, wird ein Hartgummistopfen gegen die Ausströmungsöffnung des hochgespannten Gases gepreßt und dadurch die Ausströmung beeinflusst. Fig. 23 zeigt die Einrichtung eines solchen Druckreduzierventiles. Mittels der Mutter A wird dasselbe an den Ausgangsstutzen der Stahlflasche, welche das verdichtete oder verflüssigte Gas enthält, dicht angeschlossen. Der Ventilsitz bei V ist konisch gestaltet, so daß die Dichtungsfläche sehr schmal ist. Der aus einem Hartgummistopfen bestehende Ventilkörper wird durch die Membrane m mittels des Hebels H gegen den Ventilsitz gepreßt. Der Hebel H, welcher um den Stützpunkt x beweglich ist, wird durch die beiden Spiralfedern C und E so in Balance gehalten, daß durch einen bestimmten Druck auf die Membrane m das Ventil V fest geschlossen wird. Da die Feder E fester oder loser gespannt werden kann, so hat man es in der Hand, durch dieselbe den Druck der Membrane derartig zu beeinflussen, daß bei beliebigen Spannungen des abströmenden Gases das Ventil V sich schließt und kein Gas aus der Stahlflasche mehr entweichen läßt. Da infolge des Schließens der Druck auf die Membrane wieder abnimmt, so kommt auch bald die Kraft der Feder E so zur Wirkung, daß das Ventil V sich von neuem öffnet. Durch Regulierung der Feder E mittels der Schraube R kann man das Ventil auf einen ganz bestimmten Druck einstellen. Es reguliert dann die Ausströmung so, daß ein bestimmter Maximaldruck nicht überschritten wird.

Der im Ventil herrschende Druck wird durch das Manometer M angezeigt. S ist ein Federicherheitsventil, das bei einem bestimmten Drucke die Kohlenäure nach außen

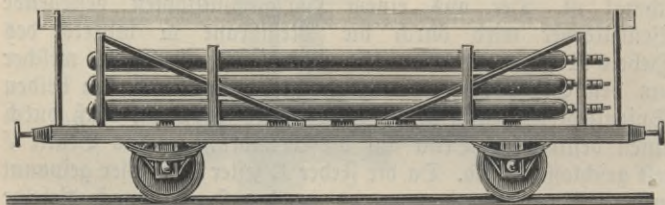
abbläst und solches durch eine Pfeife bemerkbar macht. Auch dieses Sicherheitsventil ist durch eine Schraube verstellbar. Der Ventilhahn N dient zum Absperrern des Ausströmungskanales.

Das Druckreduzierventil hat in der Kohlenäureindustrie allgemeine Anwendung gefunden. Das Ausschöpfen des Bieres geschieht jetzt allgemein mit Hilfe desselben. Auch bei den Mineralwasserapparaten reguliert es den Druck der zum Imprägnieren benutzten Kohlenäure.

Die Tankwagen für den Kohlenäuretransport.

Da das Gewicht der Stahlzylinder, in welchen die Kohlenäure versendet wird, das ihres Inhaltes um mehr als das Doppelte übersteigt, so hat man, um die flüssige

Fig. 24.



Kohlenäure auf weitere Entfernungen zu billigeren Frachtsätzen transportieren zu können, besondere Spezialwagen (Tankwagen) konstruiert und mit Bewilligung der Eisenbahndirektionen in Gebrauch genommen. Es bestehen drei Systeme für diese Wagen: ein viertes, bisher noch nicht in Anwendung gekommenes wird der Verfasser hier veröffentlichen.

1. Tankwagen von Steiner & Engelle (D. R. G. Nr. 66447).

In einem verschlossenen Eisenbahnwagen ist eine große Anzahl von langen Stahlzylindern (siehe Fig. 24) in mehreren Reihen übereinander gelegt und befestigt und so miteinander

durch Rohre verbunden, daß von einem gemeinschaftlichen, durch Ventil verschließbaren Ausgangsrohr aus sämtliche Zylinder mit flüssiger Kohlenäsure zu füllen und auch wieder zu entleeren sind. Das Füllen geschieht in der Weise, daß der auf dem Geleise stehende Wagen mit der Kohlenäsureverflüssigungsmaschine durch eine Rohrleitung verbunden wird.

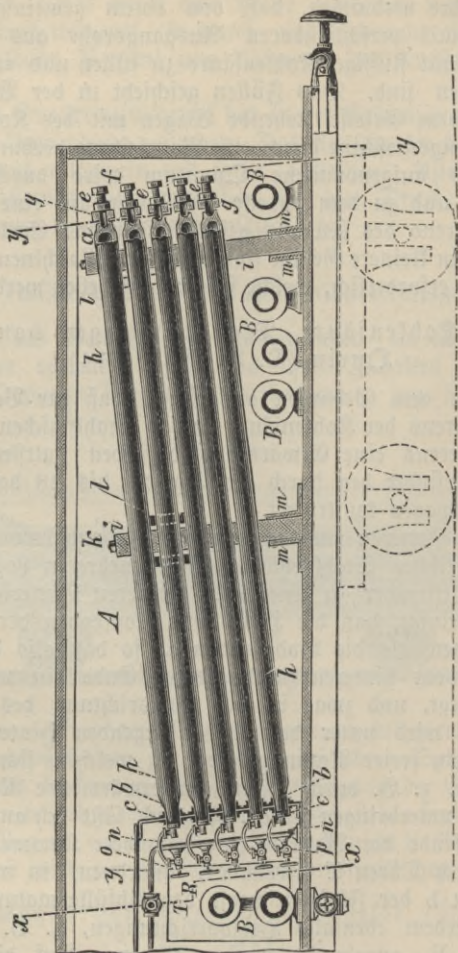
Das aufgenommene Quantum wird durch Wiegen festgestellt und zu dem Zwecke der Wagen auf eine Waggonwage während des Füllens gestellt. Für das Entleeren und Umfüllen in kleinere Gefäße sind besondere Maschinen und Einrichtungen erforderlich, welche später beschrieben werden sollen.

2. Der Kohlenäsure-Transportwagen von Ignaz Durin (D. R. P. 106674).

Von dem Gedanken ausgehend, daß zur Vermeidung des Gefrierens der Kohlenäsure in den Stahlflaschen während des Entleerens eine Erwärmung derselben stattfinden muß, hat der Erfinder den durch die Fig. 25 bis 28 dargestellten Transportwagen konstruiert.

Im Inneren eines geschlossenen Eisenbahnwagens sind die zylindrischen Stahlbehälter A in mehreren Lagen übereinander und nebeneinander zu einer oder mehreren Batterien in der Weise vereinigt, daß die Hals- und Kopfenden der Flaschen tiefer liegen als die Bodenenden a, so daß also die ganze Batterie vom hinteren zum vorderen Ende hin nach unten geneigt liegt, und zwar in der Längsrichtung des Wagens. Hierdurch wird unter dem höher liegenden Hinterende der Batterie ein freier Raum gebildet, in welchem sich Heizvorrichtungen, z. B. durch Dampf zu erwärmende Rippenheizkörper B, unterbringen lassen. Zugleich läßt sich am vorderen oder Kopfende der Batterie eine besondere Kammer C, von außen durch Türen T erreichbar, anordnen, in welcher die Kopfenden b der Flaschen nebst den Abfüllarmaturen liegen und außerdem ebenfalls Heizvorrichtungen, z. B. Rippenheizkörper B, angebracht werden können. Auf diese Weise sollen sowohl die unteren Enden der einzelnen Flaschen auf größere Längen, als auch namentlich die Kopfenden und Abfüllarmaturen zur Vermeidung des Einfrierens erwärmt werden.

Fig. 25.



Um die einzelnen Stahlflaschen, beziehungsweise die Batterie in ihrer Schräglage gegen die Einwirkung der

Stöße zu sichern, sind die vorne eingezogenen Kopfsenden *b*, in welchen die Verschlusspfropfen *c* sitzen, in entsprechend geformte Lager einer Stirnwand der Kammer *C* von außen hineingeschoben und werden fest gegen diese durch, zwischen

Fig. 26.

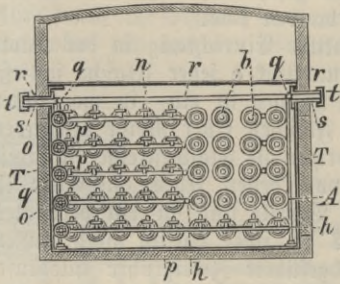


Fig. 27.

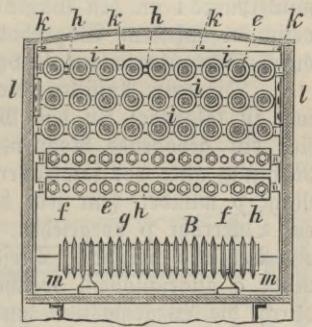
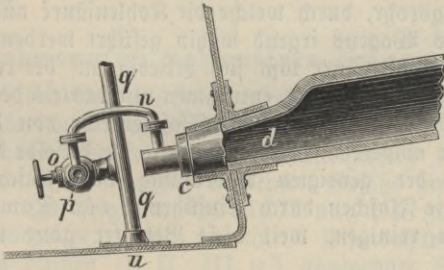


Fig. 28.



den Flaschen liegende Zugstangen *h* gepreßt, welche an einem Ende in der Wandung der Kammer *C* und am anderen Ende in übereinander liegenden Traversen *g* befestigt sind. In letzteren sitzen durch Gegenmuttern *f* gesicherte Pressschrauben *e*, welche mit ihren Enden gegen die Böden der einzelnen Flaschen drücken. Durch Anziehen dieser Schrauben *e*,

beziehungsweise der Muttern der Stangen *h* werden also die einzelnen Flaschen in ihre Fassungen in der Querwand der Kammer *C* hineingepreßt. Die Stahlflaschen werden in der entsprechenden Schräglage im Wagen mit den notwendigen Abständen voneinander gehalten und elastisch gelagert durch hölzerne Lagerstücke *i*, welche von oben zwischen die Längswinkelpaare *l* an den Wagenseitenwänden und die Fußwinkelpaare *m* auf dem Wagenboden geschoben und untereinander durch Schraubenbolzen *k* verbunden sind.

Die zum Abfüllen dienende Einrichtung in der Kammer ist folgende: An das Mundstück *e* jeder Flasche schließt sich ein gebogenes Rohr *n*, welches in ein, in wagrechter Richtung quer vor sämtlichen Flaschen einer Reihe laufendes Rohr *p* mündet. Für jede horizontale Flaschenreihe ist somit ein Querrohr *p* vorgesehen, von denen jedes am Ende in ein Ventil *o* mündet. Diese Ventile sind an ein vertikales Rohr *q* angeschlossen, welches in zwei seitlich nach außen durch die Wagenwände durchgeführte Zweigrohre ausläuft. Die Enden des letzteren haben je eine Büchse *s*, welche durch eine Kappe *t* dicht verschlossen werden kann. Die Büchsen dienen als Anschlüsse für einen Schlauch oder ein Verbindungsrohr, durch welche die Kohlen säure aus den Behältern des Wagens irgend wohin geführt werden kann.

Die Kohlen säure läßt sich beliebig auf der rechten oder linken Seite des Wagens entnehmen und mittels der Ventile *o* läßt sich jede einzelne wagrechte Flaschenreihe von der Leitung nach außen absperren, beziehungsweise an dieselbe anschließen.

Bei der geneigten Anordnung der Flaschen ist es möglich, die Flaschen durch Einführung von Dampf, Laugen u. dgl. zu reinigen, weil diese Behälter ganz leer laufen können.

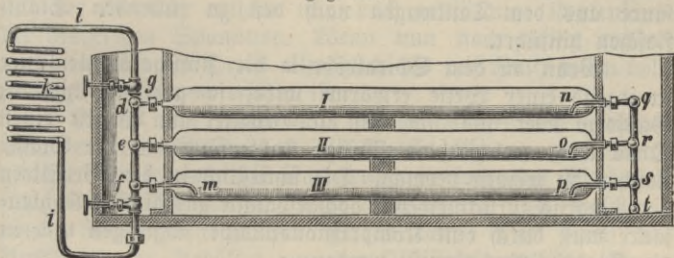
Um das vollkommene Leerlaufen der Stahlflaschen zu ermöglichen, ist es zweckmäßig, das Halsstück *b* der Behälter *A* so zu gestalten, wie es Fig. 28 andeutet.

3. Der Randtsche Kohlen säure-Transportwagen.

Dieser unterscheidet sich von den beiden zuerst beschriebenen dadurch, daß die Stahlflaschen im Eisenbahn-

wagen in senkrechter Stellung angeordnet sind. Die Kohlen säurebehälter sind an beiden Enden, unten und oben mit Ventilen versehen, an welche sich Zu- und Ableitungsrohre anschließen. Diese sind mit einem gemeinschaftlichen Zu-, beziehungsweise Ableitungsrohr so in Verbindung gebracht, daß durch dieselben zu gleicher Zeit alle oder eine beliebige Anzahl der Stahlflaschen gefüllt oder entleert werden können. Die Entleerung wird dadurch bewirkt, daß die flüssige Kohlen säure durch eine spezifisch schwerere, unten eingepreßte Flüssigkeit nach oben hin aus den Behältern verdrängt wird.

Fig. 29.



4. Der Lohmannsche Kohlen säure-Transportwagen.

Demselben liegt die Idee zugrunde, daß eingeschlossene flüssige Kohlen säure über den kritischen Punkt hinaus erwärmt wird, um durch die so erzielte Drucksteigerung die flüssige Kohlen säure des Tankwagens in kleinere Gefäße hineintreiben zu können. In Fig. 29 sind I, II und III gußstählerne Kohlen säurebehälter, welche in einem Eisenbahnwaggon in horizontalen Reihen (I, II, III zc.) angeordnet sind. Die zylindrischen Behälter haben an beiden Enden mit konischen Gewinden versehene Öffnungen, in welche die Mundstücke a, b, c und n, o, p dicht eingedreht werden können. Die Mundstücke m, n, o und p ragen in die Flaschenräume hinein und wird es so eingerichtet, daß ihre gebogenen Enden nach unten gerichtet sind und ihre Mündungen bis nahe an die Flaschenwände reichen. Andererseits sind diese Mundstücke

mit den horizontalen Rohren d, e, f und q, r, s verbunden. Jedes dieser horizontalen Rohre ist durch ein Ventil verschließbar. Hinter diesen münden jene an beiden Wagenenden in zwei senkrechte Rohre gh und qt ein, von denen ersteres durch die Ventile g und h, letzteres durch ein Ventil t verschlossen werden kann. Das Rohr gh kann durch die Rohre i und l mit einer Rohrspirale k außerhalb des Wagens verbunden werden. Das Rohr qt verzweigt sich in zwei horizontale Enden, welche an beiden Seiten durch die Wagenwände treten und durch Gewindekappen dicht verschlossen werden können. Auch ist an beliebiger Wagenseite eine Rohrleitung damit zu verbinden, welche die flüssige Kohlensäure aus dem Tankwagen nach den zu füllenden Stahlflaschen hinführt.

Wenn in dem Spiralarohr k die flüssige Kohlensäure in irgend einer Weise erwärmt wird, so geht sie hier in Gasform über und übt auf die Behälter im Wagen einen Druck aus, welcher die flüssige Kohlensäure in die Stahlflaschen zu treiben vermag. Die schließlich in den Behältern des Wagens zurückbleibende hochgespannte gasförmige Kohlensäure muß durch eine Kompressionspumpe abgesogen und in die Stahlflaschen gepreßt werden.

Die Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie hat sich nachträglich noch ein Umfüllverfahren für flüssige Kohlensäure patentieren lassen, wonach durch den Druckunterschied, der bei verschiedenen Temperaturen in dem zu entleerenden und in dem zu füllenden Gefäße entsteht, das Umfüllen bewirkt werden soll.

Umfülleinrichtungen und Umfüllmethoden.

Wenn 500 Volumina gasförmiger Kohlensäure gewöhnlichen Druckes auf 10 Volumina unter gleichzeitiger Abkühlung zusammengepreßt sind, so üben sie einen Druck von zirka 50 Atmosphären aus. Wenn Komprimierung und Abkühlung fortgesetzt werden, so geht immer soviel gasförmige Kohlensäure in den flüssigen Zustand über, daß der über der Flüssigkeit bleibende Raum stets sein Fünzigfaches an gasförmiger

Kohlensäure enthält. Nachdem so das Volumen bis auf 1 vermindert ist, so sind die ursprünglichen 500 Volumina Kohlensäure ganz in den flüssigen Zustand gebracht und üben nun bei einer Temperatur von 12° C. immer noch einen Druck von 50 Atmosphären aus.

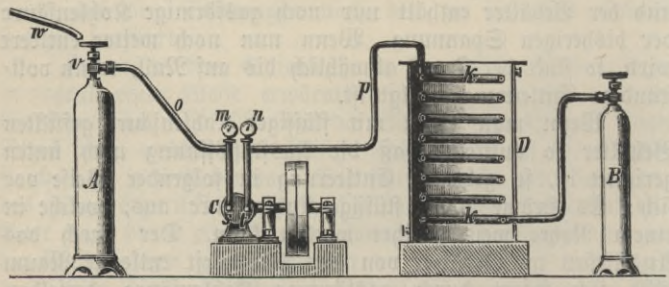
Wenn man umgekehrt aus einem mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälter gasförmige Kohlensäure expandieren läßt, so entweicht zuerst bei konstant gehaltener Temperatur, d. h. unter Zuführung der latenten Verdampfungswärme und bei gleichbleibendem Druck von zirka 50 Atmosphären, das neunfache Volumen gasförmiger Kohlensäure von 50 Atmosphären Spannung. Alsdann ist der flüssige Inhalt erschöpft und der Behälter enthält nur noch gasförmige Kohlensäure der bisherigen Spannung. Wenn nun noch weiter entleert wird, so sinkt der Druck allmählich bis auf Null, wenn vollständige Entleerung erfolgt ist.

Wenn man einen mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälter so aufstellt, daß die Ausflußöffnung nach unten gerichtet ist, so geht die Entleerung in folgender Weise vor sich: Es strömt zuerst flüssige Kohlensäure aus, welche in einem Rohre weitergeführt werden kann. Der durch das Ausfließen im Behälter von der Flüssigkeit entleerte Raum füllt sich sofort durch gasförmige Kohlensäure derselben Spannung, welche durch Expandieren einer entsprechenden Menge flüssiger Kohlensäure gebildet wird, und zwar solange, bis der flüssige Inhalt erschöpft ist. Erst dann entweicht bei allmählich sinkendem Druck die durch Expansion entstandene gasförmige Kohlensäure, deren Menge etwa ein Zehntel der ursprünglichen beträgt. Die Wärmemenge, welche bei diesem Vorgange in dem Behälter von der expandierenden Kohlensäure gebunden wird, macht nur ein Zehntel der latenten Verdampfungswärme aus, welche der ganze flüssige Inhalt beim Übergange in den gasförmigen Zustand aufnehmen würde.

Nachdem wir uns diese Vorgänge gemerkt haben, wollen wir zuerst einen, durch Fig. 30 dargestellten, schematisch angeordneten Apparat beschreiben, welcher die am meisten angewendete Methode zum Umfüllen von flüssiger Kohlensäure

veranschaulicht. A ist das flüssige, Kohlensäure enthaltende größere Gefäß und B ein Behälter, welcher gefüllt werden soll. Zum Umfüllen ist dann eine für hohen Druck eingerichtete Gaskompressionspumpe C und ein Kühlapparat D erforderlich. Letzterer besteht aus einer Kühlschlange k in einem Behälter, in welchen kaltes Wasser unten einfließt und, nachdem es zur Kühlung gedient hat, oben wieder abfließt. Das Ventil v des Behälters A ist durch ein starkwandiges Kupfer- oder Eisenrohr o mit dem Saugventil s der Kompressionspumpe C verbunden. Von dem Druckventil t führt ein gleiches Rohr p

Fig. 30.



nach der Kühlschlange k und von dieser geht die Rohrverbindung q weiter nach dem Ventil v, des leeren Behälters B.

Wenn der Kompressor C in Bewegung gesetzt wird, so füllt sich bei geöffnetem Ventil v¹ der Zylinder C mit gasförmiger Kohlensäure, welche aus A in Folge der Expansion der flüssigen Kohlensäure durch die Rohrleitung o und das Saugventil s anfangs mit einem Druck von zirka 50 Atmosphären einströmt. Beim Niedergehen des Kolbens in C wird diese hochgespannte gasförmige Kohlensäure durch die Rohrleitung p k q in den Behälter B gepreßt, woselbst sie sich in Folge der Abkühlung in k und in Folge der Komprimierung in flüssiger Form ansammelt, wenn die Arbeit des Kompressors fort dauert.

Da durch das enge Ventil v die Kohlensäure nicht genügend schnell nachströmen kann, so pflegt bald der durch

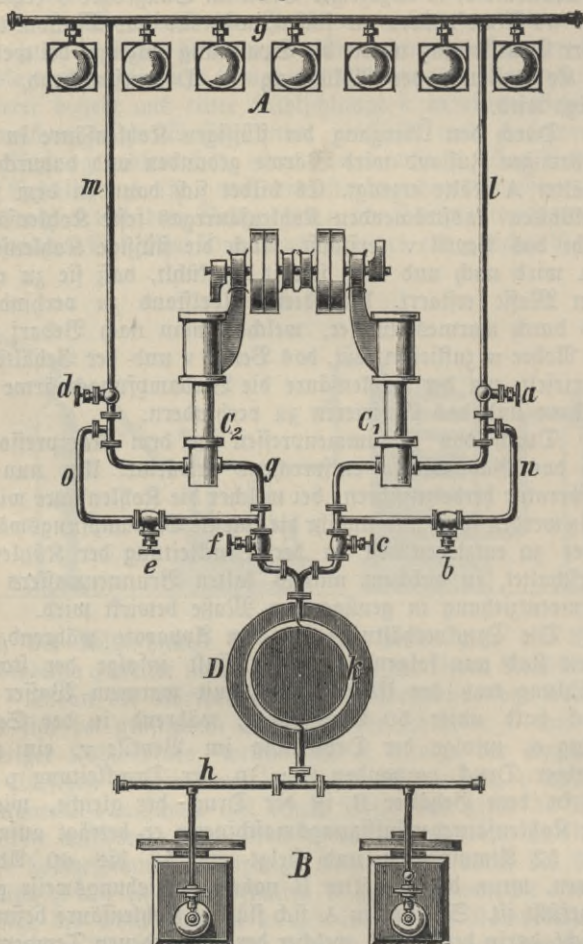
das Manometer m angezeigte Druck im Saugrohre o erheblich unter 50 Atmosphären zu sinken, während das Manometer n in der Druckleitung immer die Spannung anzeigt, bei welcher die Kohlensäure, der Abkühlung in D entsprechend, verflüssigt wird.

Durch den Übergang der flüssigen Kohlensäure in den gasförmigen Zustand wird Wärme gebunden und dadurch im Behälter A Kälte erzeugt. Es bildet sich dann in dem stark abgekühlten ausströmenden Kohlensäuregas feste Kohlensäure, welche das Ventil v verstopft. Auch die flüssige Kohlensäure in A wird nach und nach soweit abgekühlt, daß sie zu einer festen Masse erstarrt. Um diesen Übelstand zu verhindern, wird durch warmes Wasser, welches man nach Bedarf aus dem Rohre w zufließen läßt, das Ventil v und der Behälter A überrieselt, um der Kohlensäure die Verdampfungswärme zuzuführen und das Einfrieren zu verhindern.

Durch das Zusammenpressen in dem Kompressor C wird das Gas wieder entsprechend erwärmt. Um nun die Temperatur herbeizuführen, bei welcher die Kohlensäure wieder flüssig werden kann und um ihr die latente Verdampfungswärme wieder zu entziehen, ist in der Druckleitung der Kühler D eingeschaltet, in welchem mittels kalten Brunnenwassers die Wärmeentziehung in genügendem Maße bewirkt wird.

Die Druckverhältnisse in dem Apparate während der Arbeit sind nun folgende: In A sinkt infolge der starken Abkühlung trotz der Überrieselung mit warmem Wasser der Druck bald unter 50 Atmosphären, während in der Saugleitung o, infolge der Drosselung im Ventile v, ein noch niedriger Druck vorhanden ist. In der Druckleitung p k q und in dem Behälter B ist der Druck der gleiche, wie in allen Kohlensäureverflüssigungsmaschinen; er beträgt anfangs zirka 52 Atmosphären und steigt auf 58 bis 60 Atmosphären, wenn der Behälter B nahezu, beziehungsweise ganz vollgefüllt ist. Solange in A sich flüssige Kohlensäure befindet, herrscht darin der Druck, welcher der vorhandenen Temperatur entspricht. Sobald A nur noch gasförmige Kohlensäure enthält, sinkt der Druck in dem Maße, als das Gas durch die Pumpe C fortgesogen wird.

Fig. 31.



Wenn bei größeren Umfüllapparaten die Behälter A und B durch Batterien von Stahlzylindern ersetzt werden

oder wenn statt des Behälters A ein Transportwagen, welcher eine größere Anzahl stählerner Kohlen säurebehälter in sich schließt, mit dem Saugrohre o in Verbindung gebracht wird, so ändert sich die Sache selbst nicht und es bleiben auch die Druckverhältnisse in dem Apparate unverändert.

Wenn der Behälter A so aufgestellt wird, daß das Ventil nach unten gerichtet ist, so ist der Vorgang beim Umfüllen ein wesentlich anderer. Die Kohlen säure gelangt nun in flüssiger Form mit mehr als zehnfach geringerem Volumen durch o in den Kompressor C und wird direkt als Flüssigkeit durch p k in die Stahlflasche B befördert. Der Kühler D ist in diesem Falle ziemlich überflüssig, da die Entziehung von Verdampfungswärme nicht in Frage kommt. Der Kompressor muß erheblich kleiner sein, da das Material, welches er fortzubewegen hat, ein zehnmal geringeres Volumen hat als die gasförmige Kohlen säure, welche in dem zuerst beschriebenen Verfahren durch Expandieren der flüssigen entstanden war. Er dient hier nur als Pumpe für eine Flüssigkeit, solange flüssige Kohlen säure aus dem Behälter A ihm zuläuft. Sobald aber der flüssige Inhalt von A erschöpft ist, hat C wieder als Kompressor in der Weise zu arbeiten, daß er das Gas aus A ansaugt und, bis zum Verflüssigungsdruck komprimiert, in B hineinpreßt. In diesem Stadium tritt auch der Kühler D wieder in Tätigkeit, um durch Entziehung der Verdampfungswärme die komprimierte Kohlen säure in den flüssigen Zustand überzuführen.

Nach dem Vorschlage des Verfassers verwendet man jetzt in den Fällen, in denen man anfangs flüssige und später gasförmige Kohlen säure umzufüllen hat, zwei Kompressoren, welche nacheinander arbeiten. Von diesen hat derjenige, welcher die flüssige Kohlen säure von einem Gefäß in ein anderes pumpt, nur den zehnten Teil der Größe des anderen, welcher den gasförmigen Rest abzusaugen und wieder zu komprimieren hat.

Eine Umfüllanlage dieser Art wird im Grundriß durch Fig. 31 dargestellt. A ist eine Batterie zu entleerender Behälter, welche, mit den Ventilen nach unten gerichtet, in einem geeigneten Gerüste aufgestellt sind. Sie sind mit einem

gemeinschaftlichen Rohre g so verbunden, daß sie, nach Öffnen ihrer Ventile, ihren Inhalt durch dasselbe und durch die Rohrleitungen l und m den beiden Kompressoren C^1 und C^2 zulaufen lassen können. Letztere sind durch Riemenbetrieb in Tätigkeit zu bringen. C^1 ist der kleine Kompressor, welcher nur flüssige Kohlensäure pumpt und in die auf den Abfüllwagen w^1 bis w^4 stehenden Stahlflaschen drückt. C^2 hat zehnmal größeren Kolbenquerschnitt und ist dafür bestimmt, den gasförmigen Rest durch das Rohr m aus den Flaschen zu saugen und behufs Verflüssigung zu komprimieren. Die durch die Ventile b und e verschließbaren Umlaufrohre n und o dienen zur Regulierung. p und q sind die Druckrohre, welche nach dem Kondensator D hinführen. Die aus der Rohrspirale k austretende flüssige Kohlensäure gelangt durch das Rohr h in dessen Abzweigungen, welche mit den zu füllenden Stahlflaschen verbunden sind.

Der Apparat arbeitet nun in folgender Weise. Zuerst werden die Behälter A an das Rohr g mit nach unten gerichteten Ventilen angeschlossen und die Ventile derselben offen gedreht. Nachdem die Ventile a und c , sowie die Ventile der zu füllenden Flaschen auch noch geöffnet sind, wird die Pumpe C^1 in Bewegung gesetzt. Sie schafft nun die flüssige Kohlensäure auf dem Wege $g l p k h$ in die auf den Füllwagen w stehenden Stahlflaschen. Sobald diese das nötige Gewicht an Kohlensäure aufgenommen haben, werden sie durch leere ersetzt. Solange flüssige Kohlensäure aus den Behältern A gepumpt wird, brauchen diese nicht oder nur wenig durch Berieselung mit heißem Wasser erwärmt zu werden. Auch durch den Kondensator D braucht in diesem Stadium kein Kühlwasser zu fließen, da sein Inhalt an Wasser für die Kühlung vollkommen ausreicht. Sobald das mit dem Rohr g in Verbindung stehende Manometer durch schnelleres Fallen des Druckes anzeigt, daß in A nur noch gasförmige Kohlensäure enthalten ist, wird auch der zweite Kompressor C^2 in Bewegung gesetzt, nachdem die Ventile d und f geöffnet worden sind. Es saugen nun beide Kompressoren die gasförmige Kohlensäure aus den Behältern A ab, um sie zu komprimieren und, nachdem sie im Kondensator

fator verflüssigt ist, in die zu füllenden Stahlflaschen zu befördern. In diesem Stadium muß Kühlwasser durch die hohlen Wände der Kompressorzylinder und durch den Kondensator fließen.

Befügt die Anlage nur über einen Kompressor im Größenverhältnis von C^2 , so können die Behälter A nur in der Weise entleert werden, daß aus den aufrecht, mit den Ventilen nach oben gerichtet, stehenden Stahlflaschen die in Gasform übergegangene Kohlensäure von Anfang an komprimiert und durch Abkühlung wieder verflüssigt wird. In diesem Falle sind die Behälter A während der ganzen Zeit der Entleerung kräftigst mit heißem Wasser zu berieseln, um das Einfrieren zu verhindern, der Kompressor muß gekühlt werden und durch den Kondensator muß fortwährend kaltes Wasser fließen.

Die Abfüllapparate und der Kondensator haben gleiche Einrichtung wie dieselben Teile der früher beschriebenen Verflüssigungsmaschinen. Die Konstruktion eines Umfüllkompressors zeigt Fig. 32, I und II in einem horizontalen und in einem vertikalen Schnitt. Durch a und das Saugventil s wird die Kohlensäure in den Zylinder eingeführt und durch das Druckventil d und b verläßt sie denselben wieder. Der Kolben k hat zwei, über Gummiringe gezogene und durch Metallring und Schraube festgehaltene Ledermanschetten, welche die Dichtung bewirken. Nach außen hin wird er durch eine doppelte Stopfbüchse gedichtet, welche in gleicher Weise mit Ledermanschetten über Gummiringen zc. versehen sind. Wie aus II zu ersehen ist, haben die Zylinderwände Höhlungen, durch welche während der Kompression kaltes Wasser fließt. Durch das Schmiergefäß r wird dem Kolben chemisch reines Glycerin behufs Schmierung zugeführt. Auch zwischen den beiden Stopfbüchsen ist über einem Kanal ein Glyceringefäß angebracht, welches für die Schmierung der Kolbenstange sorgt.

An die Stelle der Gefäße A in Fig. 31 kann auch ein Transportwagen für flüssige Kohlensäure treten, dessen Ausgangsrohr mit dem Abfüllapparat durch ein Rohr in Verbindung gebracht wird. Das Abfüllen geschieht in gleicher Weise, wie es oben beschrieben worden ist.

Schwieriger ist die Erwärmung der flüssigen Kohlen-

säure in den Behältern der Tankwagen zu bewirken. Es

sind dabei zwei Methoden zur

Anwendung gekommen, nämlich

die Berieselung durch heißes

Wasser und die Erwärmung

durch heiße Luft, welche durch

die Zwischenräume der zylindrischen

Gefäße von unten nach

oben getrieben wird. Die in

den Wagen eingelegten Heiz-

körper haben sich nicht be-

währt. Das Verbindungsrohr

zwischen Wagen und Kom-

pressor, die Ventile an den

Behältern, sowie die Ausfluß-

rohre bilden die Stellen, an

denen am schnellsten das Ein-

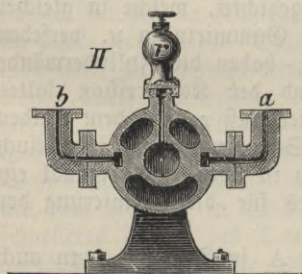
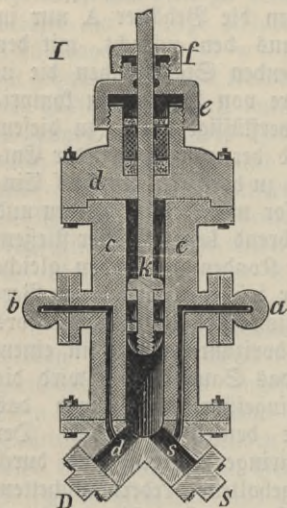
frieren erfolgt. Dieselben müssen

besonders kräftig mit heißem

Wasser berieselt oder in heißes

Wasser enthaltende Gefäße ein-

Fig. 32.



Erwärmung durch Berieselung an allen Stellen durchaus

erforderlich.

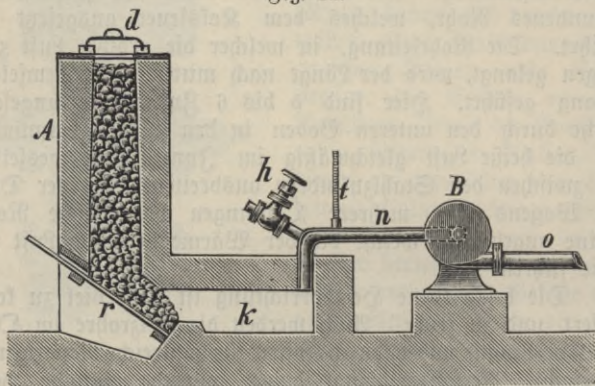
Da durch die Masse die Haltbarkeit der Transportwagen sehr beeinträchtigt wird, so hat man die Berieselungsmethode verlassen und bewirkt die Erwärmung der flüssigen Kohlensäure in den Tankwagen durch heiße Luft. Die Einrichtung einer solchen Heizvorrichtung ist folgende: Ein Ventilator treibt Luft durch einen Heizofen, woselbst dieselbe weit über 100° C. erwärmt wird und weiterhin durch eine Anzahl Zweigrohre von unten in den Kohlensäuretransportwagen, damit die aufgenommene Wärme an die Kohlensäure in den Stahlzylindern übertragen wird. Der Heizofen hat eine Koksfeuerung. Die Luft wird durch ein spiralförmig gewundenes Rohr, welches dem Koksfeuer ausgesetzt ist, geführt. Die Rohrleitung, in welcher die erhitzte Luft zum Wagen gelangt, wird der Länge nach mitten unter demselben entlang geführt. Hier sind 5 bis 6 Zweigrohre angefügt, welche durch den unteren Boden in den Wagen einmünden und die heiße Luft gleichmäßig im Innenraume desselben und zwischen den Stahlzylindern ausbreiten. In der Decke des Wagens sind mehrere Öffnungen oder kurze Rohrkamine angebracht, welche die der Wärme beraubte Luft ins Freie führen.

Die beschriebene Heizvorrichtung ist noch viel zu kompliziert und zu teuer. Auch werden die Heizrohre im Ofen schnell verbrannt und dadurch Kosten für zahlreiche Reparaturen verursacht. Verfasser bringt daher folgende einfache Heizvorrichtung in Vorschlag. A in Fig. 33 ist ein kleiner Koks-Ofen mit schrägliegendem Roste r , dessen Füllöffnung d einen Deckel mit Wasserverschluß hat. In den Feuerkanal k ist ein Rohr n eingesetzt, welches nach dem Exhaustor B hinführt. Dieses Rohr hat auch noch ein durch Ventil oder Hahn h verschließbares Zweigrohr. Wenn der Koks im Ofen A brennt und der Exhaustor B in Bewegung gesetzt ist, werden die durch kn angesogenen heißen Ofengase mit kalter Luft, welche durch h eingelassen wird, in dem Maße vermischt, daß die Temperatur der den Exhaustor passierenden und durch das Rohr o in den Transportwagen getriebenen Luft die richtige Höhe hat und weder dem Exhaustor noch dem Holz des Wagens schädlich sein kann. Diese Vorrichtung

ist einfach und billig und hat den großen Vorzug, daß die im Koksöfen erzeugte Wärme fast ganz in den Transportwagen gebracht werden kann.

Die bisher beschriebenen Abfüllvorrichtungen kommen bei den Tankwagen von Steiner und Engelle, sowie von Durin zur Anwendung. Der Mandtsche Transportwagen, welcher sich durch ein außerordentlich großes Gewicht auszeichnet, wird in ganz anderer Weise behandelt. Kompressoren und Heizvorrichtungen sind bei demselben nicht erforderlich;

Fig. 33.



denn die flüssige Kohlensäure wird aus den Transportgefäßen direkt in die angeschlossenen Stahlflaschen gedrückt. Solches wird dadurch bewirkt, daß mit Hilfe einer Wasserdruckpumpe unten in die aufrecht stehenden Behälter des Wagens eine Flüssigkeit eingepreßt wird, welche spezifisch schwerer ist als flüssige Kohlensäure. Man wird Wasser verwenden und in demselben ein Salz, etwa Kochsalz, auflösen, um sein spezifisches Gewicht zu vergrößern. In dem Maße als das Wasser unten eindringt, wird aus den oberen Ventilen die flüssige Kohlensäure durch Rohrleitungen den Stahlflaschen oder größeren Sammelgefäßen derselben Beschaffenheit, wie die des Transportwagens, zugeführt. Diese größeren Sammel-

gefäße dienen dazu, um den Transportwagen schnell entleeren und in seiner Abwesenheit die Kohlen säureflaschen der Kundschaft mit dem Inhalte derselben füllen zu können. Sie können auch als Separatoren für die mit Wasser stark vermischten letzten Portionen der übergetretenen flüssigen Kohlen säure dienen.

Diese auf den ersten Blick einfach und rationell erscheinende Umfüllmethode hat folgende Nachteile: Die Behälter werden im Innern schneller dadurch abgenutzt, daß das mit Kohlen säure gesättigte Verdrängungswasser das Eisen angreift und auflöst. Das Wasser nimmt unter dem hohen Druck der flüssigen Kohlen säure eine bedeutende Menge dieses Gases auf. Da nach dem Umfüllen das Wasser wieder aus den Gefäßen entfernt werden muß, so geht die aufgenommene Kohlen säure verloren. Das Gewicht dieser Wagen ist sehr groß und verursacht größere Unkosten für Eisenbahnfracht.

Bei dem Lohmannschen Transportwagen kommt folgende Umfüllmethode zur Verwendung. Die Rohrspirale *k* wird in einem Ofen oder in einem heizbaren Wasserkessel angeordnet. Auch kann dieselbe sich in einem Gefäße befinden, in welches Wasserdampf eingeführt werden kann, um zum Erhitzen der flüssigen Kohlen säure zu dienen. Sobald die Ventile *g* und *h* geöffnet sind und der Heizschlange *k* Wärme zugeführt wird, beginnt die Kohlen säure durch *h* *k* *l* *g* sich zu bewegen. Nachdem die Wärme in *k* über die kritische Temperatur von 31° C. gestiegen ist, geht die Kohlen säure unter bedeutender Drucksteigerung in Gasform über. Infolge dieses erhöhten Druckes wird durch *nq*, *or* und *ps* die flüssige Kohlen säure ausgetrieben und in die angeschlossenen Stahlflaschen gepreßt. Allmählich wird die obere Behälterreihe I von flüssiger Kohlen säure entleert und mit hochgespannter gasförmiger Kohlen säure gefüllt, während unten aus III die flüssige Kohlen säure nach *k* gelangt, um daselbst zur Druckvermehrung vergast zu werden. Durch das Ventil *h* läßt sich die Umfüllarbeit so regulieren, daß der Druck eine gewisse Höhe nicht überschreitet und das Entleeren in dem gewünschten Maße vor sich geht.

Solange flüssige Kohlensäure durch t abfließt, ist die Tätigkeit eines Kompressors nicht erforderlich. Nur ist es wünschenswert, daß die nach den Füllapparaten hingedrückte flüssige Kohlensäure einen Kondensator passiert, damit sie möglichst kühl in die Stahlflaschen einfließen kann. Nachdem neun Zehntel des Inhaltes entleert sind, besteht der Rest aus gasförmiger Kohlensäure von zirka 60 Atmosphären Spannung. Dieses eine Zehntel muß, wenn es nicht als Ballast in den Behältern bleiben soll, in der bekannten Weise durch einen Kompressor abgesogen und, wieder verflüssigt, in die Stahlflaschen gebracht werden.

Diese Methode hat folgende Vorzüge: Der Heizapparat ist sehr vereinfacht und der Wagen wird durch die Einwirkung von Hitze nicht beschädigt. Neun Zehntel der sonst zum Treiben der Kompressoren erforderlichen Kraft werden erspart. Der Kühlwasserverbrauch ist ein sehr geringer.

Die Umfüllstationen.

Die Umfüllstationen bestehen im wesentlichen aus Füllhallen, in welchen die Umfüllapparate aufgestellt sind und in welchen noch Raum genug für die leeren und gefüllten Behälter in angemessenen Mengen vorhanden ist. Diese Halle ist verbunden einerseits mit einem Schuppen, in welchen ein oder mehrere Tankwagen auf Anschlußgleisen geführt werden können und anderseits mit den erforderlichen Bureauräumen. Da die Umfüllarbeit eine sehr unregelmäßige ist, so werden zum Treiben der Kompressoren und Wasserpumpen meistens Gas- oder Benzinmotoren von etwa 10 Pferdestärken verwendet. Da die Kundschaft ihre eigenen Stahl- oder Eisenflaschen zum Füllen mit flüssiger Kohlensäure herschickt, so muß der Apparat so eingerichtet sein, daß sowohl die Tankwagen als auch größere Stahlbehälter entleert werden können, damit in Abwesenheit des ersteren aus letzteren die Kohlensäure entnommen werden kann. Damit die Füllhalle im Sommer nicht zu sehr erwärmt wird, pflegt die Heizanlage in einem besonderen Raume oder auch in dem Waggon-schuppen sich zu befinden.

Wenn die Erwärmung der Kohlensäure durch Veriefelung mit heißem Wasser bewirkt werden soll, so ist es wünschenswert, einen kleinen Dampfgenerator zu verwenden. Den Dampf kann man leichter überall hinschaffen, als heißes Wasser und das aus einer Wasserleitung entnommene kalte Wasser an den Verbrauchsstellen leicht und schnell durch Dampf auf die gewünschte Temperatur bringen. Bei Anwendung von heißer Luft ist sehr darauf zu sehen, daß die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, um das Holz des Wagens nicht zu schnell zu zerstören. Beide Heizmethoden haben ihre Schattenseiten; am besten ist immer die Erwärmung der in einem Spiralrohre zirkulierenden flüssigen Kohlensäure nach der zuletzt beschriebenen Methode. Die Armatur der Tankwagenbehälter pflegt durch die Stöße und Erschütterungen auf dem Transport fast immer etwas undicht zu werden, da das Dichtungsmaterial, welches man bisher zu verwenden pflegte, nicht elastisch genug ist. Zwar werden die undichten Stellen bald durch feste Kohlensäure, welche sich durch Expansion der austretenden flüssigen bildet, verstopft. Aber sobald diese feste Kohlensäure verdunstet ist, beginnt das abwechselnde Zischen und Verstopftwerden von neuem. Die Verluste auf dem Transporte sind deshalb nicht unbedeutend.

Die atmosphärische Luft.

Die Erde ist mit einer Lufthülle umgeben, welche durch die Schwerkraft an den Planeten gefesselt ist. Da der größte Druck an der Erdoberfläche vorhanden ist, so muß auch das Volumen einer bestimmten Luftmenge daselbst am geringsten sein. Mit zunehmender Höhe wird die Dichtigkeit der Luft immer geringer. Für die barometrischen Höhenmessungen hat man Formeln aufgestellt, mit deren Hilfe für beliebige Höhen die Dichte der Luft und der von ihr bewirkte Druck berechnet werden können. Man findet so, daß in der Höhe von 60 km über dem Meeresspiegel der Luftdruck nur noch einer Quecksilbersäule von 1 mm entspricht und in Höhen von 75 bis 90 km verschwindend klein wird. Zwar müßte infolge der expansiblen Eigenschaft der Gase die Ausbreitung in den Weltraum stattfinden. Daß solches nicht geschieht, ist auf zweierlei Weise zu erklären.

1. Man kann annehmen, daß in jenen Regionen bereits der wahre Nullpunkt der Temperatur, d. h. -273°C. , vorhanden ist, bei welchem jede Molekularbewegung der Gase aufhört. Diese können nicht mehr expandieren und in den Weltraum hinein diffundieren und werden durch die Schwerkraft, wenn sie auch verschwindend klein ist, festgehalten.

2. Man könnte sich auch denken, daß im ganzen Weltraum die Bestandteile der atmosphärischen Luft in unendlicher Verdünnung ausgebreitet sind. In der Nähe der Weltkörper müßten dann diese Gase angezogen und um so mehr verdichtet werden, je größer und schwerer der betreffende Weltkörper ist. Durch diese Theorie wäre zu erklären, weshalb die verschieden großen festen Massen auch mit Gashüllen von sehr

wechselnder Dichte umgeben sind. Beispielsweise müßte eine Atmosphäre des Mondes in demselben Verhältnis weniger dicht sein als die Erdatmosphäre, als das Gewicht des Mondes kleiner ist als das der Erde.

Es ist zweifellos festgestellt, daß die Lufthülle der Erde noch weiter reicht, als die Rechnung ergibt. Für Wolken wurden Entfernungen von 70 bis 80 km von der Erdoberfläche bestimmt. Bei Meteoriten, welche beim Durchfliegen der atmosphärischen Luft sich bis zur Glühhitze erwärmen und dadurch sichtbar werden, wurde festgestellt, daß sie in Höhen von 150 bis 200 km und darüber hinaus die Lufthülle durchschneiden. Man kann annehmen, daß bis zu der 15.000 km von der Erdoberfläche entfernten Kugelfläche, in der die Anziehung durch die Zentrifugalkraft ganz aufgehoben wird, auch noch Luftteilchen in unendlicher Verdünnung vorhanden sind.

Die atmosphärische Luft ist ein mechanisches Gemenge aus verschiedenen Gasen, von denen in größeren Mengen Stickstoff und Sauerstoff, in geringeren Kohlensäure und Wasserdampf und in sehr geringen Mengen eine kleine Anzahl erst in neuester Zeit entdeckter Gase, nämlich Argon, Helium, Krypton, Neon und Xenon, darin enthalten sind.

Der Sauerstoff der Luft ist an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche nicht gleich; er schwankt zwischen 20·9 und 21 Volumprozenten. Das annähernde Volumverhältnis zwischen den Bestandteilen der Luft ist folgendes:

21	Volum	oder	zirka	23	Gewichtsteile	Sauerstoff,
77·960	"	"	"	76	"	Stickstoff,
1	"	"	"	1	"	Argon gemischt
						Mengen von Helium, Krypton,
						mit verschwindenden Neon und
						Xenon,

und 0·04 " Kohlensäure.

Der Gehalt der Luft an Kohlensäure ist größeren Schwankungen unterworfen, als der des Sauerstoffes. Während die Landluft im Durchschnitt 0·04% davon enthält, finden sich in der Luft über dem Meere nur 0·03%. Reich-

lichere Mengen dieses Gases finden sich in der eingeschlossenen Luft, in welcher lebende Wesen atmen, in Städten und in der Nähe von Fabriken und solchen Stellen, an denen Kohlensäure dem Erdboden entströmt.

Das Argon wurde im Jahre 1895 durch Lord Rayleigh und Professor Ramsay in der atmosphärischen Luft aufgefunden. Ersterer beschäftigte sich seit vielen Jahren mit eingehenden Untersuchungen, um die Dichte der wichtigeren Gase genau zu bestimmen. Er fand hierbei, daß zwischen dem Stickstoff und der atmosphärischen Luft und dem auf chemischen Wege erzeugten bezüglich der Dichtigkeit ein Unterschied bestehe und daß der atmosphärische Stickstoff um $\frac{1}{230}$ dichter sei als der chemisch bereitete. Er vermutete einen spezifisch schwereren Bestandteil in der Luft, der sich bisher den Forschungen der Forscher entzogen habe. Im Vereine mit Ramsay wurde nun durch sorgfältige Untersuchungen in dem atmosphärischen Stickstoff ein neues Gas aufgefunden, dem der Name Argon gegeben wurde. Dasselbe macht ungefähr 1% der atmosphärischen Luft aus und ist in chemischer Beziehung ein ebenso indifferenter Körper als der Stickstoff. Das spezifische Gewicht des Argons ist gleich 19.9 ($H = 1$), seine spezifische Wärme = 0.1233. Im Wasser löst es sich in $2\frac{1}{2}$ mal größerer Menge als der Stickstoff. Es läßt sich verflüssigen und auch in den festen Aggregatzustand überführen und bildet dann weiße Kristalle. Das Spektrum des Argons ist von dem des Stickstoffes verschieden. Sein Atomgewicht ist = 40.

Die Herstellung des Argons geschieht in folgender Weise. Atmosphärische Luft wird in einem Rohrsystem zuerst durch glühende Kupferspäne geführt, damit der Sauerstoff sich mit dem Metall chemisch verbindet. Das so vom Sauerstoff befreite Gas gelangt dann in ein Rohr, in welchem durch glühendes, mit Kalk gemischtes Magnesiumpulver das Stickstoffgas begierig absorbiert wird. Das austretende, nahezu stickstofffreie Gas läßt man in bekannter Weise in einer Quecksilberwanne unter Verdrängung des Quecksilbers in ein Glasgefäß eintreten. Es enthält außer etwas Stickstoff, noch Argon mit verschwindend kleinen Mengen von Helium,

Krypton, Neon und Xenon, nebst etwas Wasserstoff und Kohlenoxydgas. Um die beiden letzteren Gase auszuscheiden, wird etwas reiner Sauerstoff zugesetzt und durch einen elektrischen Funken die Oxydation zu Wasser und Kohlensäure bewirkt. Um diese und auch noch den kleinen Stickstoffrest zu beseitigen, bringt man in das Glasgefäß etwas konzentrierte Kalilauge und läßt längere Zeit elektrische Funken durch das eingeschlossene Gas schlagen. Dadurch wird der Stickstoff durch den überschüssigen Sauerstoff zu salpetriger Säure oxydiert, welche samt der Kohlensäure und dem Wasser von der Kalilauge aufgenommen wird. Um den Sauerstoffrest zu entfernen, saugt man mit einer Quecksilberpumpe das Gas aus dem Glasgefäße, um in einem anderen Gefäße den Sauerstoff durch Verbrennen mit weißem Phosphor zu beseitigen. Es ist nun reines Argon in dem Gefäße zurückgeblieben. Bringt man etwas davon in eine vorher luftleer gemachte Geißler'sche Röhre, so wird durch den durchgeleiteten elektrischen Strom die charakteristische Farbenerscheinung hervorgerufen, die je nach der Stärke des Stromes abwechselnd rotviolett oder blau auftritt.

Das Helium wurde bereits 1868 durch die schöne goldgelbe Linie im Sonnenspektrum als besondere Substanz erkannt und 1898 durch Ramsay als Bestandteil der Atmosphäre entdeckt. Seitdem ist es auch in allen Mineralien, welche Uran enthalten, sowie auch durch Prof. J. Thomsen in einem, wesentlich aus Fluorkalzium bestehenden Mineral im Arholithlager zu Ivigtut in Grönland aufgefunden. Aus den genannten Mineralien kann es durch Erwärmung ausgetrieben und gewonnen werden.

Das Helium hat ein spezifisches Gewicht von 2.0 bis 2.18 ($H = 1$) und ein Atomgewicht = 4.

Die Verflüssigung des Heliums wurde im Mai 1899 durch Prof. Dewar in der Weise bewirkt, daß er in einem Kolben mit enger Röhre eingeschlossenes Heliumgas in flüssigen Wasserstoff eintauchte. Da letzterer durch Verdunstung an der Luft auf Temperaturen von -240 bis -250° gebracht wird, so kann man annehmen, daß die Siedepunkte vom Wasserstoff und Helium nicht weit auseinander liegen.

Aus der flüssigen Luft wurden außer dem Helium auch noch drei neue Gase, das Krypton, Neon und Xenon ab-
geschieden, welche in dem bei der Verdampfung eines größeren
Quantums der flüssigen Luft erhaltenen Rückstände sich an-
gesammelt hatten.

Krypton hat ein Atomgewicht = 82. In der Geißler-
schen Röhre zeigt es eine wasserblaue Farbe. Neon hat ein
Atomgewicht 20 und Xenon das überraschend hohe Atom-
gewicht 128. In Geißlerschen Röhren entwickelt Neon eine
tief orangerote und Xenon eine kornblaue Farbenerscheinung.

Die Menge des Wasserdampfes, welchen die atmo-
sphärische Luft enthält, ist eine sehr wechselnde, da sie von
der Temperatur und vielen anderen Bedingungen abhängt.
Eine Volumeneinheit der Luft vermag bei bestimmten Tempe-
raturen nur begrenzte Wasserdampfmengen aufzunehmen, wie
aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

In $1 m^3$ mit Wasserdampf gesättigter Luft sind enthalten

bei	— 10^0	2·284 g	Wasser
"	0 ⁰	4·871 g	"
"	+ 5^0	6·795 g	"
"	+ 10^0	9·362 g	"
"	+ 15^0	12·746 g	"
"	+ 20^0	17·157 g	"
"	+ 25^0	22·843 g	"
"	+ 30^0	30·095 g	"
"	+ 35^0	39·252 g	"
"	+ 40^0	50·700 g	"
"	+ 100^0	588·730 g	"

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft
benutzt man genau gewogene Chlorkalziumrohre, durch welche
ein bestimmtes Luftquantum durchgeleitet wird. Gewöhnlich
wird aber ein Hygrometer dazu verwendet. Eine vollkommene
Sättigung der Luft mit Feuchtigkeit kommt selten vor. Die
in $1 m^3$ Luft vorhandene Wasserdampfmenge wird relative
Feuchtigkeit genannt, während die Wassermenge, mit welcher
 $1 m^3$ Luft gesättigt ist, mit absoluter Feuchtigkeit bezeichnet

wird. Das Verhältniß der relativen (q) zur absoluten Feuchtigkeit (Q) wird gewöhnlich in Prozenten angegeben, welche man

Feuchtigkeitsgrade nennt: $\frac{100 \cdot q}{Q}$.

In sehr geringen wechselnden Mengen findet sich, an Kohlenäure gebunden, das Ammoniak in der Atmosphäre. Auch Ozon ist immer in sehr kleinen Quantitäten darin enthalten. Durch Einwirkung des Ozons auf das Ammoniak und durch elektrische Entladungen bildet sich auch Ammoniumnitrit und — Nitrat, welche, im Schnee und Regen aufgelöst, nachgewiesen werden können.

Die durch Fäulnis und Verwesung in die Atmosphäre gelangenden Gase werden durch Oxidation schnell zerstört.

Die Staubtheilchen, welche immer in der atmosphärischen Luft enthalten sind, bestehen zum Teil aus organischen Stoffen, wie Pflanzenteilen, Bakterien zc., zum Teil aus unorganischen Körpern. Wenn auch ihr Gewicht nicht viel beträgt, so ist doch die Menge der in der Luft herumfliegenden festen Theilchen ungeheuer groß; in 1 cm^3 sollen nicht weniger als 5 Millionen davon gefunden sein. Die atmosphärische Luft ist 14.44mal dichter als Wasserstoffgas. 1 l derselben wiegt bei mittlerem Barometerstand 1.29387 g. Die spezifische Wärme derselben ist = 0.2374.

Das Gewicht der Lufthülle macht sich auf der Erdoberfläche durch den Atmosphärendruck geltend. Dieser wurde zuerst durch Torricelli (1608 bis 1647), einem Schüler Galileis, nachgewiesen und durch Wasser- oder Quecksilbersäule gemessen. Er vermag eine Wassersäule von etwa 10 m oder eine Quecksilbersäule von 760 mm zu tragen, wenn diese Flüssigkeiten in vertikalen, oben geschlossenen Röhren, sogenannten Barometerrohren, dem einseitig wirkenden Drucke der Atmosphäre ausgesetzt sind. Das Quecksilberbarometer ist eine solche Vorrichtung, in der die Quecksilbersäule den Gegendruck gegen den atmosphärischen Luftdruck bewirkt. Der über derselben befindliche leere Raum heißt die Torricellische Leere, die vertikale Höhe der Quecksilberkuppe in der Röhre über dem Niveau des Gefäßes die Barometerhöhe. Diese

beträgt an der Meeresoberfläche durchschnittlich 760 mm. Sobald die Höhe der Atmosphäre geringer wird, d. h. an höher gelegenen Stellen der Erdoberfläche, vermindern sich auch entsprechend der Luftdruck und die Barometerhöhe. Man kann daher das Barometer zu Höhenmessungen verwenden. Da eine Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm² Querschnitt einen Inhalt von 76 cm³ und ein Gewicht von 1.033 kg hat, so wird der Luftdruck, welcher auf jedes Quadratcentimeter ausgeübt wird, als Einheit angenommen und gleich 1.033 kg oder rund gleich 1 kg gerechnet.

Flüssige Luft.

Wenn die atmosphärische Luft verdichtet wird, so erwärmt sie sich, beim Übergange von einem höheren zu einem niedrigeren Drucke kühlt sie sich, wie Thomson und Joule feststellten, um 0.25° C. für jede Atmosphäre der Drucksenkung ab, wenn die Temperatur 16 bis 17° C. ist. Die Abkühlung wächst im umgekehrten Verhältnis mit dem Quadrate der absoluten Temperatur.

Nachdem Andrews in Belfast gefunden hatte, daß jeder gasförmige Körper eine kritische Temperatur hat und daß die Verflüssigung desselben durch Druck nur bei Temperaturen erfolgen kann, welche unterhalb der kritischen liegen, gelang es bald, auch die früher sogenannten permanenten Gase, wozu auch die Luft gerechnet wurde, in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen. Zuerst gelang dieses v. Wroblewski in Krakau, welcher die komprimierte Luft stufenweise durch Verdampfen von verflüssigten Gasen, wie Kohlensäure u. a., bis unter die kritische Temperatur derselben abkühlte. Letztere liegt bei -141° C. und beträgt der Gasdruck bei diesem Punkte 39 Atmosphären.*)

Durch das bisher angewandte Verfahren, welches durch Verflüchtigung leichter zu verflüssigender Gase die Temperatur stufenweise hinreichend erniedrigte, konnten wohl für wissenschaftliche Zwecke die erstrebten Ziele erreicht werden; für

250 l atmosphärische Luft geben 1 l flüssige Luft Die latente Verdampfungswärme der flüssigen Luft beträgt etwa 83 Kalorien.

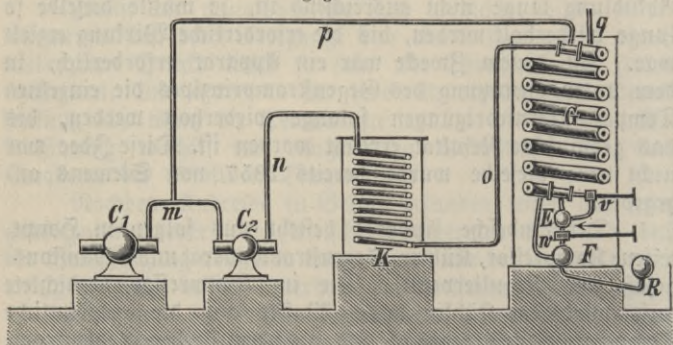
praktische Zwecke war aber ein anderes Verfahren erforderlich. Ein solches wurde im Jahre 1897 durch Professor C. Linde in München erfunden. Bei demselben wird in genialer Weise ausschließlich die Abkühlung benutzt, welche bei der Druckverminderung des ausströmenden komprimierten Gases entsteht (siehe oben). Schon im gewöhnlichen Wärmezustande sind zwischen den kleinsten Stoffteilen innere anziehende Kräfte vorhanden, deren Überwindung bei Volumvergrößerungen Arbeitsleistung erfordert und die Entziehung einer äquivalenten Wärmemenge, beziehungsweise Abkühlung zur Folge hat.

Auf demselben Prinzip basieren unsere Kältemaschinen. Da nun, auch bei sehr großer Druckdifferenz, die bewirkte Abkühlung lange nicht ausreichend ist, so mußte dieselbe so lange wiederholt werden, bis die erforderliche Wirkung erzielt war. Zu diesem Zwecke war ein Apparat erforderlich, in dem unter Benutzung des Gegenstromprinzipes die einzelnen Temperaturerniedrigungen solange wiederholt werden, bis das gewünschte Resultat erreicht worden ist. Diese Idee war nicht neu; dieselbe wurde bereits 1857 von Siemens angegeben.

Der Lindesche Apparat besteht aus folgenden Hauptteilen: Kompressor, Kühler, Gegenstromapparat und Expansionsgefäß mit Regulierventil. Die im Kompressor verdichtete Luft wird im Kühler durch Wasser auf die gewöhnliche Temperatur zurückgebracht und, nachdem sie den Gegenstromapparat passiert hat, mittels Regulierventil in dem Expansionsgefäß auf die ursprüngliche Spannung zurückgeführt. Das hierdurch abgekühlte Gas wird durch ein Verbindungsrohr in den Gegenstromapparat geleitet und, nachdem es hier die vom Kompressor kommende verdichtete Luft gekühlt hat, nach dem Kompressor zurückgetrieben, woselbst es sich im Saugrohr mit der von außen angesogenen Luft mischt. Durch fortgesetztes Arbeiten wird die expandierende Luft immer kälter und vermag daher auch auf das nachgeschobene Komprimat eine immer steigende Abkühlung auszuüben. Schließlich ist die Temperatur soweit erniedrigt, daß ein Teil der in das Expansionsgefäß ausströmenden Luft sich als Flüssigkeit auf dem Boden ansammelt.

Durch Fig. 34 wird die Einrichtung des Lindschen Apparates veranschaulicht. C_1 ist ein größerer Kompressor, welcher kontinuierlich atmosphärische Luft ansaugt und sie dem kleineren Kompressor C_2 zuschiebt. Letzterer verdichtet die Luft auf 175 bis 200 Atmosphären und drückt sie durch die Rohrschlange des Kühlers K in den Gegenstromapparat G . Die durch die Verdichtung heiß gewordene Luft wird im Kühler K durch Wasser auf die Brunnentemperatur gebracht und im Gegenstromapparat durch die zurückströmende expandierte Luft weiter gekühlt. Der wesentlichste Teil des Gegen-

Fig. 34.



stromapparates G ist eine durch ineinanderstecken von drei Kupferrohren hergestellte dreifache Spirale. Durch das innerste Rohr wird die komprimierte Luft nach dem Regulierventil v geführt, durch welches sie zur Ausströmung in das Expansionsgefäß E gebracht wird. Die durch die Expansion bedeutend abgekühlte Luft dringt aus E in den Zwischenraum zwischen der innersten und mittleren Rohrschpirale und kühlt bei der Gegenstrombewegung die komprimierte Luft der innersten Spirale ganz erheblich ab. Durch das Rohr p wird dieselbe in das Rohr m geführt, woselbst sie sich mit der vom Kompressor C_1 nach C_2 gedrückten atmosphärischen Luft vermischt, um mit dieser zusammen durch C_2 auf die hohe Spannung

von 175 bis 200 zurückgebracht zu werden. Die Abkühlung (S), welche durch den Übergang der komprimierten Luft von einem höheren (p_2) auf einen niedrigeren Druck (p_1) entsteht, kann nach der Formel

$$S = 20600 \frac{p_2 - p_1}{T_2}$$

berechnet werden, worin die absolute Temperatur des ausströmenden Gases durch T bezeichnet wird. Bei einer Temperatur von 0° ($T = 273$) beträgt demnach die Abkühlung für eine Atmosphäre Druckdifferenz 0.276° , bei -100° C. ($T = 173$) 0.688° , bei -140° ($T = 133$) 1.164° .

Es ist hieraus leicht zu ersehen, daß durch einmalige Kompression und Expansion die für die Verflüssigung ausreichende Abkühlung nicht zu bewirken ist, sondern daß durch öftere Wiederholung derselben, wobei jede vorhergehende Kühlung sich mit der nachfolgenden vereinigt, ziemlich schnell die kritische Temperatur der Luft erreicht werden kann. Der Vorgang ist folgender:

Durch den Kompressor C_2 wird die Luft von der Spannung p_1 auf die Spannung p_2 gebracht und im Kühler K auf die Temperatur t_1 gekühlt. Durch die Expansion beim Ausströmen aus dem Ventil v wird die Luft bis zur Temperatur t_2 abgekühlt. Da die zurückströmende expandierte Luft im Gegenstromapparat auf die, durch den Kompressor nachgeschobene, auf p_2 verdichtete Luft ihre Kälte überträgt, so gelangt die expandierende Luft zu der noch niedrigeren Temperatur t_3 . So werden, schnell folgend, immer tiefer liegende Temperaturen t_4 , t_5 u. s. w. erreicht. Sobald der kritische Punkt (-140°) überschritten ist, geht bei der Expansion ein Teil der Luft in den flüssigen Zustand über. Die auf dem Boden des Gefäßes E sich sammelnde flüssige Luft wird durch das Ventil w von Zeit zu Zeit in das Gefäß F befördert, woselbst ein Teil derselben verdampft und in dem Zwischenraum zwischen dem äußersten und mittleren Spiralrohr des Gegenstromapparates und schließlich durch q nach außen entweicht und zur Abkühlung beiträgt. Da die Siedepunkte bei Atmosphärendruck für Sauerstoff

(-182.7°) und Stickstoff (-194.4°) nicht gleich sind und letzterer bei einer um zirka 12° niedrigeren Temperatur siedet, so besteht das in F verdampfende Gas fast ganz aus Stickstoff. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird daher immer sauerstoffreicher und besteht aus zwei Teilen Sauerstoff und einem Teil Stickstoff, während die atmosphärische Luft nur 23 Gewichtsprocente Sauerstoff enthält.

Das spezifische Gewicht der flüssigen Luft wurde bei

53.83%	Sauerstoffgehalt	=	0.9951
64.2 %	" "	=	1.029
93.6 %	" "	=	1.112

gefunden. Die an der Luft verdampfende flüssige Luft kühlt sich bis auf -191° ab. Bei dieser Temperatur genügt der gewöhnliche Atmosphärendruck zur Verflüssigung derselben, während bei -140° ein Druck von 39 Atmosphären dazu erforderlich ist. Bei dem Lindschen Apparate saugt der Kompressor C_1 kontinuierlich atmosphärische Luft an und führt sie dem Hochdruckkompressor C_2 zu. In dem Rohr m vermischt sich die aus dem Gegenstromapparate durch p zurückkommende, expandierte Luft mit der atmosphärischen und das erheblich abgekühlte Gemisch wird durch den größeren Kompressor auf die erforderliche Spannung gebracht. Es ist hierbei noch zu beachten, daß die atmosphärische Luft vorher von Staub und Feuchtigkeit gereinigt werden muß.

Der Staub, sowie Ammoniak, Salpetersäure dürften wohl am besten durch Waschen in einem Skrubber beseitigt werden. Setzt man dem Waschwasser Ägnatron oder Kalkwasser zu, so kann auch die Kohlensäure ausgeschieden werden. Das Trocknen der Luft ist am leichtesten dadurch zu bewirken, daß dieselbe durch Zylinder mit Chlorkalziumstücken von dem Kompressor C_1 gefogen wird.

Wenn die Kohlensäure nicht vorher entfernt worden ist, so scheidet sich dieselbe in der flüssigen Luft in fester Form als schneeartiger Niederschlag aus. Sie kann zwar durch Filtration daraus ausgeschieden werden, doch dürfte sich diese Arbeit bei dem geringen Preise der Kohlensäure kaum lohnen. Soll die feste Kohlensäure verwertet werden, so muß sie ge-

preßt und in genügend starke, dicht verschließbare Gefäße gebracht werden. Diese müssen solange offen bleiben, bis die flüssige Luft verdampft und die letzten Spuren derselben durch gasförmig gewordene Kohlensäure verdrängt sind. Erst dann dürfen die Gefäße, in denen die Kohlensäure durch Aufnahme von Wärme aus der Umgebung langsam in den flüssigen Zustand übergeht, dicht verschlossen werden.

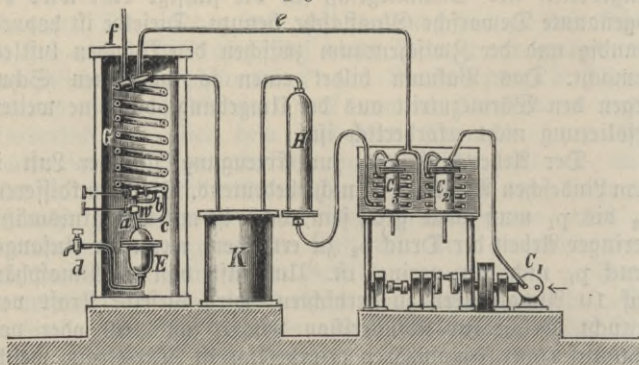
Es ist leicht einzusehen, daß der Lindsche Apparat gegen die Einwirkung von Wärme sorgfältig geschützt werden muß. Der Gegenstromapparat ist mit schlechten Wärmeleitern (z. B. Schafwolle) umhüllt, und das Spiralarohr in solche eingebettet. Als Sammelgefäß für die flüssige Luft wird die sogenannte Dewarische Glasflasche benutzt. Dieselbe ist doppelwandig und der Zwischenraum zwischen den Wänden luftleer gemacht. Das Vakuum bildet einen so wirksamen Schutz gegen den Wärmezutritt aus der Umgebung, daß eine weitere Isolierung nicht erforderlich ist.

Der Arbeitsaufwand zur Erzeugung flüssiger Luft in dem Lindschen Apparate ist nicht bedeutend. Die Druckdifferenz p_2 bis p_1 muß zwar groß sein, doch ist mit verhältnismäßig geringer Arbeit der Druck p_2 zu erreichen, wenn der Anfangsdruck p_1 nicht zu gering ist. Um Luft von 1 Atmosphäre auf 10 Atmosphären zu verdichten, wird dieselbe Kraft verbraucht, welche zur Kompression von 10 auf 100 oder von 100 auf 1000 Atmosphären erforderlich ist. Die Kraft, welche Luft von 1 auf 2 Atmosphären komprimiert, genügt auch, um ein gleiches Volumen von 100 auf 200 Atmosphären zu verdichten.

Die „Gesellschaft für Linds Eismaschinen“ in München baut Luftverflüssigungsanlagen in 9 Größen, deren Leistungen zwischen 0.75 und 100 l pro Stunde liegen. Die Einrichtung einer solchen Maschine ist aus Fig. 35 zu ersehen. Der Gegenstromapparat G wird aus der schon oben beschriebenen dreifachen Rohrspirale aus Kupfer gebildet. Dieselbe ist in einem kastenförmigen Holzgehäuse in vertikaler Stellung angeordnet. Unterhalb derselben befindet sich das Sammelgefäß E, welches in folgender Weise mit der Rohrspirale verbunden ist. Von dem innersten Schlangenrohr führt ein durch zwei

Ventile v und w verschließbares Rohr a nach E. In dasselbe münden die beiden Verbindungsrohre b und c , von denen b von dem ersten Zwischenraum zwischen der innersten und mittleren, c von dem zweiten Zwischenraum zwischen der mittleren und äußersten Rohrspirale ausgehen. Das am Boden des Sammelgefäßes E einmündende, mit Hahn d versehene Rohr dient zur Entnahme von flüssiger Luft. Das Rohr e führt die expandierte Luft aus dem ersten Zwischenraum der Spiralen in das Saugrohr des Hochdruckkompressors zurück, während das Rohr f die Dämpfe aus dem Sammel-

Fig. 35.



gefäße durch den zweiten Zwischenraum der Spiralen in die freie Luft entweichen läßt. Alle Hohlräume in der kastenförmigen Hülle sind durch schlechte Wärmeleiter ausgefüllt, so daß der Gegenstromapparat ganz in diesem Material eingebettet ist.

Der Wasserkühler K hat die gewöhnliche Einrichtung. Die komprimierte Luft wird in einem Schlangenrohr in bekannter Weise durch Wasser gekühlt. Das Gefäß H ist der bekannte Chlorkalziumzylinder, in welchem die komprimierte Luft von Feuchtigkeit befreit wird.

Die Verdichtung der Luft wird dreistufig durch drei Kompressoren bewirkt. Der größte von diesen ist der Nieder-

druckkompressor C_1 , welcher die atmosphärische Luft einsaugt und auf ein Viertel des Volums bei 4 Atmosphären zusammenpreßt. Der zweite Kompressor C_2 setzt die Verdichtung bis auf 50 Atmosphären fort und schiebt die Luft dem Hochdruckkompressor C_3 zu. In das Saugrohr des letzteren mündet auch das Rohr e ein, durch welches die expandierte Luft des Gegenstromapparates eingeführt wird. Durch Vermischen dieser sehr kalten Luft mit der heißen aus dem Kompressor C_2 erhält das Gas wieder eine gemäßigte Temperatur. Der Hochdruckkompressor C_3 , welcher der Volumenverminderung entsprechend der kleinste ist, preßt die Luft auf 200 Atmosphären, verdichtet und preßt dieselbe durch den Chlorkalziumzylinder H und den Kühler K in den Gegenstromapparat.

Selbstredend ist für gute Kühlung der drei Kompressoren gesorgt. C_2 und C_3 sind in einem Wasserreservoir angeordnet, durch welches auch ihre Druckrohre in Schlangenwindungen zwecks Kühlung der Luft geführt sind.

Der Kreislauf der Luft findet in der Weise statt, daß die auf 200 Atmosphären komprimierte Luft das innerste Rohr der Spirale von oben nach unten durchläuft, am anderen Ende desselben durch das Regulierungsventil v mit einem Zwischendruck von 20 bis 50 Atmosphären ausströmt und durch den ringförmigen Raum zwischen dem innersten und mittleren Rohre nach oben zurückkehrt, um zusammen mit der vom Kompressor C_2 kommenden Luft durch den Hochdruckkompressor C_3 wieder auf 200 Atmosphären verdichtet zu werden und den Kreislauf von neuem zu beginnen. Durch das Ventil w strömt die gleiche Luftmenge auf Atmosphärendruck aus, als von außen aus der Atmosphäre in den Kreislauf eingeführt wird. Ein Teil dieser Luft verläßt das Ventil w in flüssiger Form und sammelt sich in dem Gefäße E , aus welchem sie mittels des Hahnes d entnommen werden kann, während die nicht verflüssigte Luft durch den ringförmigen Raum zwischen mittlerer und äußerster Spirale unter Abgabe seiner Kälte entweicht.

Bei kleineren Anlagen verwendet man nur zwei Kompressoren. Um die Leistung der Maschine bedeutend zu erhöhen, wird in dem Kühler K die Luft durch eine Mischung von

Eis mit Steinsalz oder Chlorkalzium auf -10 bis -15° abgekühlt. Bei größeren Anlagen wird diese Kühlung durch Ammoniakfältemaschinen bewirkt.

In kleineren Anlagen kann man, je nach der Größe der Maschine, mit 2 bis 3 Pferdekraft 1 l flüssige, sauerstoffreiche Luft erzeugen. Bei einer Produktion von 100 m^3 eines Gasgemisches aus gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff ist eine Leistung von 1 m^3 pro Stunde und Pferdekraft erreicht worden.

Versuche mit flüssiger Luft.

Wenn flüssige Luft verdampft, so entweicht mehr Stickstoff als Sauerstoff; sie wird daher immer sauerstoffreicher, je länger das Verdampfen andauert. Die Temperatur sinkt hierbei bis -191° . Erniedrigt man den Druck durch Absaugen der verdampfenden Gase in einem geschlossenen Gefäße, so sinkt auch die Temperatur bald soweit, daß der noch in der Flüssigkeit zurückgebliebene Stickstoff in fester Form sich ausscheidet.

In flüssige Luft getauchte Gummischläuche werden so hart, daß sie wie Glas zersplittern. Eine Bleiglocke kann in flüssiger Luft zum Tönen gebracht werden. Von Magneten wird flüssige Luft angezogen. In der Temperatur der flüssigen Luft phosphoreszieren alle Körper mit leuchtenden Strahlen. Holz, Stearin und alle organischen Substanzen, welche vorher belichtet sind, leuchten hell auf, wenn sie einer so großen Kälte ausgesetzt werden. Das elektrische Leitungsvermögen wird in der Kälte der flüssigen Luft um das Fünffache erhöht. Während der Magnetismus des weichen Eisens um die Hälfte herabsinkt, wird der des gehärteten fünfmal stärker als gewöhnlich.

Wenn man einen Wasserstoffstrom durch flüssige Luft leitet und denselben entzündet, so setzt sich die Verbrennung in das Innere der Flüssigkeit fort und das durch die Verbrennung entstandene Wasser steigt in der Form von Schnee an die Oberfläche. Zugleich entsteht eine beträchtliche Menge Ozon. Graphit oder Diamant werden, wenn sie entzündet wurden, im Inneren durch den Sauerstoff verbrannt unter Erzeugung von Ozon und fester Kohlenäure. Wird ein

Stückchen Holzkohle oder ein Flöckchen Baumwolle mit flüssiger Luft getränkt, so genügt die Berührung mit einem rotglühenden Körper, um eine explosionsartige Verbrennung hervorzurufen.

In der Dewarschen Flasche hat die flüssige Luft eine wasserähnliche bläuliche Farbe. Gießt man einen Teil davon in ein Glas, so beginnt sie heftig zu sieden, solange bis das Gefäß auf die Flüssigkeitstemperatur abgekühlt ist. Wenn Tropfen der flüssigen Luft auf eine Tischplatte gebracht werden, so bewegen sie sich auf derselben, wie Wassertropfen auf einer glühenden Eisenplatte.

Gefäße zum Aufbewahren flüssiger Luft.

Um flüssige Luft längere Zeit aufbewahren zu können, muß dafür gesorgt werden, daß möglichst wenig Wärme zu derselben gelangen kann. Anfangs gab man den Gefäßen eine mehrfache Umhüllung aus Filz oder solchen Materialien, welche die Wärme schlecht leiten. Auch benutzte man Eisen- oder Kupfergefäße, welche durch ein zweites umhüllt waren. Die Zwischenräume wurden mit wärmenichtleitenden Stoffen ausgefüllert. Das innere Gefäß hatte ein Sicherheitsventil, das sich bei einer gewissen Spannung öffnete und die sehr kalten Dämpfe in den Zwischenraum einströmen und nach außen entweichen ließ.

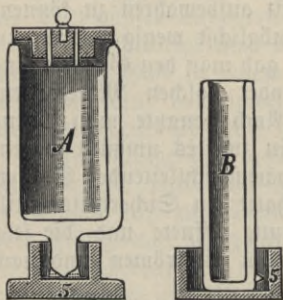
Am besten bewährten sich die schon früher erwähnten doppelwandigen Dewarschen Glasgefäße mit evakuierten Zwischenräumen. In einem solchen verdunstet 1 l flüssige Luft in ungefähr 14 Tagen. Die gewöhnlichen mit Filz oder Wolle umkleideten Eisenblechgefäße, welche zu industriellen Zwecken verwendet werden und meist 50 l fassen, lassen pro Stunde gegen 2 l verdunsten.

Auf Anregung der sächsischen Prüfungsanstalt für Glasinstrumente in Ilmenau in Thüringen wurde in der Sophienhütte daselbst die Herstellung großer becherförmiger Dewargefäße unternommen und im Verlauf vieler Versuche zu großer Vollkommenheit gebracht. Es werden jetzt große Gefäße von der in Fig. 36 A dargestellten Form mit einem Fassungsvermögen von 8 bis 10 l hergestellt. Der zwischen

den Wänden befindliche Raum wird evakuiert mit Hilfe einer in dem Hals des Gefäßes eingeschliffenen und festgefitteten Spitze *s*, welche nach der mittels Quecksilberluftpumpe bewirkten Evakuierung abgeschmolzen wird. Der Hals wird in einen Holz- oder Metallfuß mittels Gips, Schellack oder dergleichen verkittet.

Den Verschuß des Gefäßes nach oben bildet ein Holzdeckel mit Filzüberzug an der Unterseite. Einige Löcher in demselben dienen zum Einführen von Thermometerrohren *z.* Die innere Fläche des Vakuumraumes kann auch versilbert werden zum Schutz gegen strahlende Wärme. Solches wird überflüssig, wenn man das Gefäß mit einer Schutzhülle umgibt.

Fig. 36.



Für Versuche mit flüssiger Luft ist das in ähnlicher Weise hergestellte zylindrische Gefäß Fig. 36 B sehr geeignet.

Für den Transport sind nur die Dewarschen Glasgefäße geeignet. Dieselben sind aber klein und leicht zerbrechlich. Bei den Metallgefäßen mit 50 l Inhalt konnte der Verlust durch Verdunsten nicht unter 4% pro Stunde reduziert werden. Wenn auch die Hoffnung, denselben auf stündlich 1% zu bringen, sich erfüllen sollte, so ist ein solcher Verlust auf dem Transport doch noch zu schwer wiegend.

Verwendung der flüssigen Luft.

Bald nach dem Bekanntwerden des Lindschen Apparates bemächtigte sich die Presse der neuen Sache und benutzte das sensationell Neue zu den kühnsten Voraussagen über die möglichen Folgen der fabrikmäßigen Erzeugung der flüssigen Luft. Man glaubte diese für zahlreiche Zwecke in der vortheilhaftesten Weise verwenden zu können. Nachdem eine ruhigere Beurteilung der Sache sich geltend gemacht hat,

schrumpfen die großen Erwartungen auf ein erheblich kleineres Maß zusammen. Auf der Naturforscherversammlung in München im Herbst 1899 nahm der Erfinder in einem Vortrage selbst Veranlassung, sich energisch gegen solche Projektenmacherei zu erklären. Er wies nach, wie unwirtschaftlich die flüssige Luft als Kraftspeicher sei und wie wenig von der zu ihrer Herstellung aufgewandten Arbeit durch Entspannung im Motor aus ihr wieder herausgeholt werden könne. Er gedachte auch der Versuche, Sprengpatronen mit flüssiger Luft bei der Bohrung des Simplontunnels zu benutzen und erklärte, daß dieses neue Sprengmittel vorläufig nicht geeignet sei, die alten erprobten zu verdrängen.

Für eine allgemeine Anwendung ist das Material nicht geeignet, da es sich nicht ohne großen Verlust versenden läßt. In Stahlflaschen, welche fest verschlossen sind, kann es nicht aufbewahrt werden, da die Flüssigkeit bei -140° in den gasförmigen Zustand übergeht und dabei einen so hohen Druck entwickelt, daß die Behälter würden zersprengt werden. Wenn wir annehmen, daß 1 l flüssige Luft ungefähr 1 kg wiegt, so sind in demselben $\frac{1000}{1.2938}$ oder annähernd

800 Volumina Luft enthalten. Der Druck in den Behältern steigt daher durch die Erwärmung auf die gewöhnliche Temperatur auf 800 Atmosphären. Die flüssige Luft kann deshalb nur in offenen Dewarschen Behältern aufbewahrt und verschickt werden, was immer nur mit großem Verlust an Material und mit erheblichen Kosten geschehen kann. Die Eisenbahnverwaltungen haben sich bereit erklärt, unter gewissen Bedingungen, namentlich in offenen, die Verdampfung nicht hindernden Gefäßen die flüssige Luft zu befördern.

Aus den erwähnten Gründen wird die flüssige Luft nur an den Stellen vorteilhafte Verwendung finden können, wo sie in so großen Mengen verbraucht wird, daß am Orte selbst die Verflüssigung erfolgen kann. Für die Ausnutzung des hohen Kältegrades findet sich nur in seltenen Fällen Gelegenheit. Die bisherigen Vorschläge für die Verwendung der flüssigen Luft zu medizinischen Zwecken hatten wenig

Bedeutung.*) Zu Heilzwecken könnte der große Sauerstoffgehalt des aus der flüssigen Luft erhaltenen Gasgemenges in vielen Fällen das Material geeignet machen.

Als Sprengmittel wollte man die flüssige Luft in folgender Weise verwenden. In einer Hülse eingeschlossenes kohlenstoffhaltiges Material sollte solange in flüssige Luft eingelegt werden, bis vollständige Sättigung eingetreten war. Diese fertige Patrone wurde in das Sprengloch eingesetzt und in üblicher Weise durch eine Schnur entzündet.

Die Sprengwirkung war vorzüglich, dem Dynamit nahe kommend; doch mußte die Patrone, nachdem sie der flüssigen Luft entnommen war, bald gebraucht werden, da sonst nach 15 Minuten eine sichere Zündung nicht mehr zu erwarten war. Diese schnelle Vergänglichkeit der Sprengwirkung war bei den Versuchen am Simplontunnel ein großes Hindernis. Einige Vorzüge dieses Sprengmaterials sind nicht zu leugnen. Dasselbe ist billig und kann an dem Orte der Verwendung jederzeit bereitet werden. Die Patronen sind gefahrlos und verlieren durch das Vergasen der flüssigen Luft bald ganz ihre Gefährlichkeit. Die erwähnten Unvollkommenheiten machten das Material nicht geeignet, das Dynamit zu verdrängen, zumal da es dieses in der Sprengwirkung nicht übertraf.

Auch zur Leichenverbrennung wurde die flüssige Luft in Vorschlag gebracht.

Der Hauptwert der flüssigen Luft liegt in ihrem hohen Sauerstoffgehalt. Sie wird dadurch geeignet, in den meisten Fällen den Sauerstoff zu ersetzen. Mit flüssiger Luft verbrennen Kohlenstoff, Wasserstoff, Leuchtgas und alle kohlenstoffhaltigen und oxydierbaren Substanzen mit großer Heftigkeit und starker Hitzeentwicklung. Bei allen chemischen und metallurgischen Arbeiten, bei denen zum Schmelzen von Materialien sehr hohe Wärmegrade erforderlich sind, kann das sauerstoffreiche Gasgemenge, welches aus der flüssigen Luft entsteht, statt des Sauerstoffes Verwendung finden.

*) Sie ist bereits mit Erfolg in der Chirurgie bei Fußgeschwüren, Lupus, Karbunkeln zc. angewendet worden. Die starke Abkühlung soll die Heilung gegen Infektionsprozesse bewirken.

Das aus der flüssigen Luft erhaltene Gasgemenge, welches einen Sauerstoffgehalt von 50 bis 55% hat, wird kurzweg „technischer Sauerstoff“ genannt.

Derjelbe gibt mit Wasserstoff, Wassergas oder Leuchtgas in geeigneten Brennern die bekannte Knallgasflamme, welche Verbrennungstemperaturen von mehreren tausend Graden hervorrufen und zu zahlreichen technischen Zwecken Verwendung findet.

Wenn Panzerplatten verlegt werden sollen, so werden, da sich der Stahl nicht verarbeiten läßt, diejenigen Stellen, in welche Nietbolzen eingesetzt werden sollen, dadurch enthärtet, daß man sie durch die Knallgasflamme stark erhitzt, um sie warm anbohren zu können. In den Krupp'schen Werken und in den Schiffswerften findet dieses Verfahren ausgedehnte Anwendung.

Um die besten Sorten Stahl und Weicheisensaffonguß direkt im Konverter zu erzeugen, wird statt gewöhnlicher Luft der technische Sauerstoff durchgeblasen. Solches hat den Vorteil, daß Betriebskraft erspart wird und daß der Gang der Hitze und Entkohlung willkürlich bestimmt werden kann.

In zahlreichen Hütten- und Eisenwerken wird die Knallgasflamme zur Ausbesserung von Gußstellen gebraucht und dadurch das mit großen Kosten verbundene Umgießen der fehlerhaften Stücke erspart. Auch Sprünge im Eisenguß werden dadurch beseitigt, daß an den betreffenden Stellen das Eisen wieder bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Eine sehr wichtige Verwendung findet der technische Sauerstoff zur Erzeugung des Drummondschen Kalklichtes. Wenn in der Knallgasflamme ein Zylinder aus Kalk- oder Zirkonerde erhitzt wird, so strahlt dieser ein sehr helles Licht aus, welches nach dem Erfinder benannt ist. Seit langer Zeit benutzt man dasselbe zu Signalen auf Leuchttürmen, zu Darstellungen mit der Laterna magica, zur Erzeugung von kinematographischen Bildern u. Bei dem billigen Herstellungspreise des technischen Sauerstoffes und des Wassergases würde das Drummondsche Licht auch zur Beleuchtung in Städten und Fabriken Anwendung finden können. Ein durch Raoul Pictet ins Leben gerufenes Syndikat baut in

Manchester eine große Anlage von 200 Pferdestärken, um die Galowayschen Kesselwerke und die ganze Stadt mit technischem Sauerstoff zu versorgen. Es sollen täglich 450.000 kg Luft verflüssigt und auf Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure verarbeitet werden. Der Sauerstoff soll zu $\frac{1}{2}$ Pfennig pro $1 m^3$ erzeugt und für 3 bis 4 Pfennige pro $1 m^3$ abgegeben werden. Vorzugsweise soll er zur Beleuchtung dienen. Ein Gasglühkörperchen von kaum 20 l Konsum pro Stunde gibt auf Brennern mit Sauerstoffzufuhr ein Licht, das dem einer Bogenlampe fast gleichkommt, von 250 bis 300 Kerzen bei einem Kostenpreise von nicht ganz $\frac{1}{2}$ Pfennig pro Stunde. Bei Verwendung von Wassergas statt Leuchtgas stellt sich das Licht noch viel billiger. Es können auch größere Brenner von 1000 bis 2000 Kerzen Lichtstärke hergestellt werden.

Der Sauerstoff.

Eigenschaften und Vorkommen.

Sauerstoff (O, Oxygenium) ist ein gasförmiger, chemisch einfacher, zweiwertiger Körper, von einer Dichte 1,10563 (Luft = 1) oder 15·96 (Wasserstoff = 1). Sein Molekulargewicht ist 15·96 und wird meistens zu 16 gerechnet. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff beträgt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1·43028 g.

In 1 l Wasser lösen sich bei 0° C. und Normaldruck 41·14 cm³ Sauerstoff. Der Lösungskoeffizient 0·0415 vermindert sich bei höherer Temperatur nach der Formel

$$C = 0\cdot04115 - 0\cdot0010899 t + 0\cdot000022563 t^2.$$

Der Sauerstoff, den man früher für ein sogenanntes permanentes Gas hielt, da er bei einem Drucke von 3000 Atmosphären (Matterer) in diesem Zustande verharrte, läßt sich, bis unter seine kritische Temperatur von -118·8 abgekühlt, zu einer Flüssigkeit verdichten. Sein kritischer Druck beträgt 50·8 Atmosphären. Der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffes liegt bei -182·7° C.

Der Sauerstoff hat eine große chemische Verwandtschaft zu den meisten Stoffen. Er verbindet sich mit denselben unter starker Wärmeentwicklung, die in vielen Fällen bis zur Rot- und Weißglut sich steigert. Man bezeichnet diese mit Feuererscheinung vor sich gehende chemische Sauerstoffverbindung oder Oxydation mit dem Ausdruck „Verbrennen“ oder „Verbrennungsprozeß“. Aus der nachstehenden Tabelle sind die Temperaturen zu ersehen, welche bei dem Verbrennen verschiedener Stoffe mit Sauerstoff entstehen:

Verbrauntes Material	Verbrennungswärme in g Kalorien	Verbrennungstemperatur in Graden
1 Gewichtsteil Wasserstoff zu H_2O — Gas	28780	6670
1 Gewichtsteil Kohle zu CO_2	8080	10200
1 l Leuchtgas	6	7500
1 Molekül Methan CH_4	191930	7160
1 " Äthylen C_2H_4	313200	8620
1 " Kohlenoxyd (CO) zu CO_2	68370	7180
1 " Wassergas ($CO+H_2$)	125930	6940

Da Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich ziemlich indifferent verhält, so ist zur Einleitung der Verbrennung eine höhere Anfangs- oder „Entzündungstemperatur“ erforderlich, welche je nach den Stoffen verschieden ist.

Von allen Elementen ist der Sauerstoff auf dem Erdball und auch wohl im Weltall das am meisten verbreitete. In allen Gesteinen, welche die Hauptmasse des Erdkörpers bilden, ist er in großen Mengen (zu 44 bis 48%) enthalten. Das Wasser besteht zu 88·87% aus Sauerstoff und 11·13 aus Wasserstoff.

In allen organischen Pflanzen- und Tierkörpern ist der Sauerstoff ein hervorragender Bestandteil. Im ungebundenen Zustande ist der Sauerstoff zu 23 Gewichts- oder zu 21 Volumprozenten in der atmosphärischen Luft enthalten. Jedem Quadratmeter der Erdoberfläche entspricht durchschnittlich ein Gewicht von 10 Tonnen (à 1000 kg) Luft und in dieser von 2 Tonnen Sauerstoff. Da die Erdoberfläche 510 Billionen Quadratmeter umfaßt, so ist die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffgases gleich 1020 Billionen Tonnen.

Mehrere Forscher (Phipson, Lord Kelvin) haben die bemerkenswerte Ansicht ausgesprochen, daß die Uratmosphäre des Erdballes, als dieser äußerlich zu erkalten begann, aus Stickstoff und Kohlensäure im wesentlichen bestanden habe. Der Sauerstoff sei erst später durch die Entwicklung der Urpflanzen hinzugetreten und durch die Pflanzenwelt seine

Menge allmählich bis zu dem heutigen Bestande vermehrt worden. Die Pflanzen besitzen ja bekanntlich die Fähigkeit, in dem Chlorophyll durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus Kohlensäure und Wasser freien Sauerstoff abzuscheiden und aus den Molekülen von Kohlenstoff und Wasser organische Verbindungen, die Kohlehydrate, zu bilden.

Die Experimente von Phipson (compt. rend.) ergaben, daß die heutigen Pflanzen hauptsächlich Anaeroben sind, d. h. ohne freien Sauerstoff leben können. So ergaben Versuche mit *Convolvulus arvensis* in feuchter Atmosphäre von Stickstoff und Kohlensäure, daß das erhaltene Luftgemisch nach drei Monaten die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zeigte. Die niederen Pflanzen, wie die Algen, liefern am meisten Sauerstoff, und zwar bedeutend mehr, als die höheren.

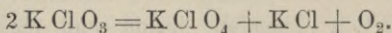
Lord Kelvin (Thomson) spricht nun die Befürchtung aus, daß durch allmähliches Verbrennen des in der Erde aufgestapelten Kohlenstoffes, der aus den Pflanzen stammt, zu Kohlensäure der Sauerstoff der Atmosphäre in etwa 400 Jahren größtenteils verbraucht werden und aus der Luft verschwinden könnte. Hierbei ist aber nicht in Rechnung gezogen, daß die Vegetation auf der Erdoberfläche tüchtig weiter arbeitet und wohl mindestens ebensoviel freien Sauerstoff erzeugt, als die Menschen in ihren Öfen zum Verbrennen der Steinkohlen verbrauchen werden.

Man hielt früher die atmosphärische Luft für einen einfachen Körper, ein Element. Erst durch die Untersuchungen von Priestley, Rutherford und Scheele wurde festgestellt, daß die Luft ein mechanisches Gemisch von Gasen sei, von welchen das eine, der Sauerstoff, die Atmung und Verbrennung unterhalte. Am 1. August 1774 wurde durch Priestley der Sauerstoff zuerst aus Quecksilberoxyd durch Erhitzen in reiner Beschaffenheit dargestellt und entdeckt. Die Verbrennungserscheinungen wurden durch Lavoisier zuerst richtig gedeutet. Da die Verbrennungsprodukte häufig Säuren sind, so wurde das neue Element Oxygen und ins Deutsche übersetzt, Sauerstoff genannt.

Erzeugung des Sauerstoffes im Laboratorium.

1. Aus Quecksilberoxyd. Wenn rotes Quecksilberoxyd in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt wird, so zerfällt es in der Rotglühhitze in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas. Man erhält auf diese Weise 7·4% von diesem Gase, welches in einem mit Wasser gefüllten und mit der Mündung nach unten in Wasser eingetauchten Glasgefäße aufgefangen werden kann.

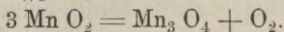
2. Aus Kaliumchlorat. Das Kaliumchlorat $KClO_3$ wird durch Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt. Der Vorgang ist hierbei der folgende. Ein Teil des Chlorates zerfällt in Chlorid und Sauerstoff, während ein anderer Teil durch den freiwerdenden Sauerstoff zu Kaliumperchlorat oxydiert wird:



Durch stärkeres Erhitzen wird auch das Perchlorat in Chlorid und Sauerstoff zerlegt. Man erhält aus dem Chlorat 39·14% Sauerstoff.

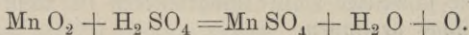
Wenn das Kaliumchlorat mit etwas Braunstein, Eisen- oder Kupferoxyd gemischt worden ist, so geht die Sauerstoffentwicklung viel leichter und bei niedriger Temperatur vor sich, so daß das Salz nicht bis zum Schmelzen erhitzt zu werden braucht. Man tut aber gut, zunächst eine kleine Probe des Gemisches zu erhitzen, weil der Braunstein zuweilen mit Kohlenpulver verunreinigt ist, welches bei größeren Mengen heftige Explosionen herbeiführen würde. Der gewonnene Sauerstoff ist immer durch Kalilauge in eine Waschflasche zu leiten, weil aus dem beigemischtem Kohlenpulver durch Verbrennen Kohlenensäure gebildet wird, welche von der Kalilauge absorbiert und aus dem Sauerstoffgase entfernt wird.

3. Aus Braunstein. Wenn in einem eisernen Behälter Braunstein erhitzt wird, so zerfällt dieser in rotes Manganoxyd und Sauerstoffgas:

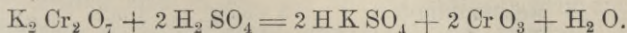


Es entstehen auf diese Weise aus 100 Teilen reinem Mineral 12·4 Teile Sauerstoff.

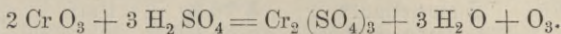
Setzt man dem gepulverten Braunstein konzentrierte Schwefelsäure zu, so bildet sich beim Erhitzen in einer Glasretorte Manganoxydulsulfat und Sauerstoff, indem die Hälfte des Sauerstoffes frei wird:



4. Aus Kaliumdichromat. Wenn in einer Glasretorte 3 Teile rotes chromsaures Kali mit 4 Teilen Schwefelsäure erhitzt werden, so bilden sich zuerst saures Kaliumsulfat und Chromtrioxyd:



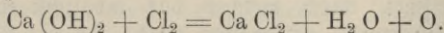
Indem die anfänglich rote Farbe der Lösung in Grün übergeht, wird das Chromtrioxyd durch die Schwefelsäure, unter Bildung von Chromsulfat und Sauerstoff, weiter zerlegt:



5. Aus Chlorkalk. Wenn man eine filtrierte Chlorkalklösung, deren bleichender Bestandteil unterchlorigsaurer Kalk $\text{Ca C}_2 \text{Cl}_2$ ist, in einem Glasgefäß nach Zusatz von einigen Tropfen Kobaltchlorid- oder Kupferoxydnitratlösung auf 80° erhitzt, so wird aus derselben aller Sauerstoff abgeschieden und in der Lösung bildet sich Kalziumchlorid.

Man kann auch Chlorkalkbrei in gleicher Weise behandeln, doch muß etwas Paraffin hinzugefügt werden, welches schmilzt und das Schäumen und Übersteigen verhindert.

Wenn in kochende dicke Kalkmilch, welche mit etwas Kobaltchlorid versetzt ist, Chlorgas geleitet wird, so findet folgender Vorgang statt. Während das grüne Chlor von der Lösung aufgenommen wird, entweicht ebenso schnell farbloses Sauerstoffgas:



In der Lösung entsteht Kalziumchlorid, und auf 2 Raumteile Chlor wird ein Raumteil Sauerstoffgas gewonnen.

6. Aus Schwefelsäure. In eine mit Ziegelbrocken oder Platinschnitzeln angefüllte, stark glühende Retorte läßt

man konzentrierte Schwefelsäure eintropfen. Dieselbe wird zersetzt in ein Gemisch von schwefliger Säure, Wasserdampf und Sauerstoff, das durch Abkühlen vom Wasserdampf befreit wird. Nachdem durch Absorption in Wasser und alkalischer Lösung die schweflige Säure ausgeschieden ist, kann man das Sauerstoffgas gewinnen.

Aus nachstehender Tabelle ist zu ersehen, wieviel Material in den beschriebenen Methoden für 1 m³ Sauerstoff erforderlich ist.

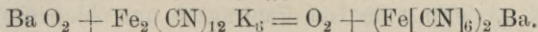
1.	Von Quecksilberoxyd . .	19·31 kg	für 1 m ³ Sauerstoff
2.	" Kaliumchlorat . . .	3 65 kg	" 1 m ³ "
3.	" Braunstein, gegläht .	11·67 kg	" 1 m ³ "
4.	" " und Schwefelsäure . .	7·78 kg	" 1 m ³ "
5.	" Kaliumdichromat u. Schwefelsäure . .	8·76 kg	" 1 m ³ "
6.	" Chlorkalk von 33 ⁰ / ₁₀₀ .	19·22 kg	" 1 m ³ "
7.	" Schwefelsäure . . .	8·76 kg	" 1 m ³ "

Die Verfahren zur fabrikmäßigen Herstellung des Sauerstoffes werden später beschrieben werden. Es sollen hier nur noch einige sehr bequeme Methoden erwähnt werden, um ohne Erwärmung und ohne besondere Apparate Sauerstoff schnell erzeugen zu können. In einem Glasgefäß wird eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen. Es beginnt dann sofort eine regelmäßige Entwicklung von Sauerstoffgas.

Auch eine geringe Menge der ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes vermag aus Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise Sauerstoff zu entwickeln.

Durch die eine Öffnung einer zweifach tubulierten Wulfschen Flasche wird ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr eingeführt, durch welches das möglichst konzentrierte Wasserstoffsuperoxyd eingegossen wird. In die Flasche sind vorher 20 bis 30 cm³ einer gesättigten ammoniakalischen Kupfersulfatlösung eingefüllt. Aus dem mit Rohr versehenen zweiten Tubulus entweicht das Sauerstoffgas, das man beliebig fortleiten und verwenden kann (Vitali).

Nach einem von Raßner herstammenden Verfahren rührt man käufliches Barhumsuperoxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an und fügt das Dreifache vom Gewicht des $Ba O_2$ an grobgepulvertem Ferrichalkalium (rotem Blutlaugensalz) hinzu. Es entwickelt sich alsbald ein lebhafter Strom von reinem Sauerstoffgas:



Verseuche mit Sauerstoff.

Bringt man in den aus dem Entwicklungsgefäß ausströmenden Sauerstoff einen noch glühenden Holzspan, so entzündet er sich sofort wieder mit schwacher Explosion zu einer hell leuchtenden Flamme. Eisen oder ein anderes Metall, welches vorher bis zum Glühen erhitzt war, verbrennt, in Sauerstoff gehalten, lebhaft und funkensprühend. Wenn man das Ende eines Bündels Klavierdraht oder einer Uhrfeder in geschmolzenen Schwefel eintaucht und den letzteren entzündet, so verbrennt das Eisen, sobald es in eine Flasche mit Sauerstoff gesteckt worden ist, unter lebhaft glänzendem Funkensprühen zu Oxid ($Fe_3 O_4$), welches in glühenden, nach dem Erkalten schwarzen Tropfen in das den Boden der Flasche bedeckende Wasser fällt.

Mit einer schönen hellblauen Flamme verbrennt Schwefel im Sauerstoff zu schwefliger Säure. Phosphor entwickelt im Sauerstoff eine prachtvolle, hellweiße Flamme vom Glanze des Sonnenlichtes, indem sich festes weißes Phosphorperoxyd ($P_2 O_5$) bildet.

Wenn man aus einer Rohrspitze ausströmendes Wasserstoffgas an der Luft anzündet, so brennt die Flamme, in Sauerstoff getaucht, weiter. Das Verbrennungsprodukt ist Wasser ($H_2 O$). In ähnlicher Weise kann man auch eine Flamme erzeugen, wenn man Sauerstoff in eine Wasserstoffatmosphäre ausströmen läßt. Die an der Oberfläche entzündete Flamme brennt weiter, nachdem sie in Wasserstoff eingetaucht ist.

Hierbei gehen 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff eine chemische Verbindung ein, welche mit

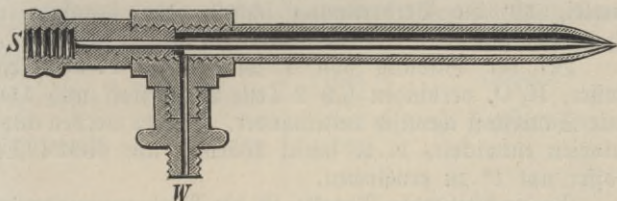
Wasser identisch ist. Wenn die beiden Gase, in dem erwähnten Verhältnis gemischt, durch einen elektrischen Funken oder durch eine Flamme entzündet werden, so erfolgt die Verbrennung unter heftiger Explosion. Man bezeichnet diese Mischung der beiden Gase mit dem Namen Knallgas. An Stelle des Wasserstoffes kann auch Kohlenwasserstoff (Leuchtgas u. a.) oder auch das Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Wassergas treten. Statt des Sauerstoffes kann auch eine entsprechende Menge atmosphärischer Luft oder der aus derselben erzeugte „technische Sauerstoff“ zur Knallgasbildung benutzt werden. Durch den Stickstoff der atmosphärischen Luft wird die Reaktion etwas gemäßigt und die Explosion erfolgt weniger heftig. Wenn Wasserstoff, Leuchtgas zc. entzündet werden sollen, so ist immer sorgfältig zu vermeiden, daß dem Gase Luft beigemischt ist, weil sonst gefährliche Knallgasexplosionen eintreten können.

Durch die chemische Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff wird eine enorm hohe Verbrennungstemperatur von 6670° C. erzeugt. Um in gefahrloser Weise die Verbrennung zu bewirken, müssen die Gase in besonderen Rohren so zusammengeführt werden, daß sie sich erst kurz vor der Entzündungsstelle vereinigen. Das Mundstück, welches die beiden Gase aus den getrennten Leitungen zusammenführt, der Knallgasbrenner, wird durch Fig. 37 abgebildet. Durch das weitere der beiden ineinander gesteckten Rohre entweicht der Wasserstoff, während durch das engere der Sauerstoff ausströmt. An der Mündung vereinigen sich die beiden Gase zu der Knallgasflamme. Man entzündet zuerst das ausströmende brennbare Gas an der Luft und läßt dann erst den Sauerstoff eintreten. Wenn statt Sauerstoff atmosphärische Luft verwendet wird, so führt man dieselbe mittels eines Gebläses zu. Reinen oder technischen Sauerstoff sowie auch Wasserstoff verwendet man im komprimierten Zustande und reguliert die Spannung durch Druckreduzierventile und durch Hähne in den Leitungsrohren.

Die Knallgasflamme ist klein, aber außerordentlich heiß. Man kann mit derselben an einer kleinen Stelle eine

enorm große Hitze erzeugen. Man benutzt dieselbe schon seit langer Zeit zum Bleilöthen, indem man die Ränder der Bleiplatten, welche vorher zur Erzeugung blanker Metallflächen sauber abgeschabt werden, ohne Loth zusammenschmilzt. Gesprungenes Gußeisen bringt man an der Bruchstelle durch die Knallgasflamme zum Schmelzen, damit das Metall an der Stelle wieder zusammenfließt und nach dem Erkalten sprungfrei bleibt. Auch Fehlstellen und Lücken im Guß beseitigt man auf dieselbe Weise, indem man an der betreffenden Stelle das Metall zum Schmelzen erhitzt und das Fehlende im geschmolzenen Zustande hinzufügt. In einem Tiegel aus Kalkerde kann man durch die Knallgasflamme Platin zum Schmelzen bringen.

Fig. 37.



Wenn in die Knallgasflamme ein Zylinder aus Kalk- oder Zirkonerde gehalten wird, so wird derselbe schnell in Weißglut gebracht. Er strahlt dabei ein außerordentlich helles, sonnenähnliches Licht aus, welches mit verschiedenen Namen, Drummondsches Licht, Kalklicht, Siderallight, benannt worden ist. Für bestimmte Zwecke hat man seit längerer Zeit von diesem Licht Gebrauch gemacht; der hohe Preis des Sauerstoffes hinderte aber bisher die größere Anwendung desselben. Durch den billigen technischen Sauerstoff, welcher aus der flüssigen Luft gewonnen wird, ist die Möglichkeit geboten, das Drummondsche Licht für Beleuchtungszwecke zu verwenden.

Ähnlich, wie der oben beschriebene Knallgasbrenner ist auch der Bunsensche Brenner konstruiert. Derselbe dient

zum Verbrennen von Leuchtgas für Heizzwecke. In ein vertikales Rohr strömt durch eine enge Mündung Leuchtgas aus, welches sich daselbst mit Luft mischt und durch den Sauerstoff derselben verbrannt wird, sobald das Gemisch entzündet worden ist. Die Luft dringt durch seitliche Löcher in das Rohr und kann das Einströmen derselben so reguliert werden, daß nur der zur Verbrennung ausreichende Sauerstoff zugeführt und eine möglichst große Hitze erzeugt wird. Läßt man noch weniger Luft eintreten, so fängt die Flamme an zu leuchten, weil unverbrannte, glühende Kohlentheilchen in dem Gasgemisch verbleiben.

Verbrennungswärme.

Durch das Verbrennen einer bestimmten Menge einer Substanz wird stets eine bestimmte Wärmemenge erzeugt, einerlei, ob die Verbrennung schnell oder langsam vor sich geht.

Bei der Bildung von 1 Molekül = 17·96 Teilen Wasser, H_2O , verbinden sich 2 Teile Wasserstoff und 15·96 Teile Sauerstoff chemisch miteinander. Hierbei werden 68924 Kalorien entwickelt, d. h. soviel Wärme, um 68924 Teile Wasser um 1° zu erwärmen.

In nachstehender Tabelle ist die Verbrennungswärme von je 1 Gewichtsteil verschiedener brennbarer Stoffe mit den Namen der Forscher, welche sie bestimmt haben, aufgeführt.

Mit wenigen Ausnahmen (z. B. Fluor, Argon) sind alle Elemente mit Sauerstoff chemisch zu verbinden. Die dabei entstehende Verbrennungswärme ist, wie die vorstehende Tabelle zeigt, sehr verschieden. Die dadurch entstehenden zusammengesetzten Körper werden Oxide genannt und in drei Klassen unterschieden.

1. Basische Oxide sind solche, welche die Eigenschaft haben, sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen und mit Wasser sogenannte Hydroxide zu bilden.

2. Die Peroxide enthalten mehr Sauerstoff als die basischen und geben leicht einen Teil desselben ab. Mit Wasser können sie auch Hydroxide bilden.

Je ein Gewichtsteil der Substanz mit Sauerstoff verbrannt	Erzeugte Wärme-einheiten	Namen der Forscher
Wasserstoff zu Wasser von 0°	34462	Favre und Silbermann
Holzkohle zu Kohlensäure . .	8080	" " " "
" " " " . .	7900	" " " "
Diamant " " " " . .	7770	Favre und Silbermann
Graphit, "natürlicher"	7811	" " " "
Gasretortenkohle (Koks) . . .	8047	" " " "
Schwefel	2220	" " " "
" " " " " "	2307	" " " "
Phosphor	5747	" " " "
Eisen	1576	" " " "
Kupfer	602	" " " "
Zink	1301	" " " "
Zinn	1233	" " " "
Methan, Sumpfgas (CH ₄) . . .	13108	" " " "
" " " " " "	13063	Favre und "Silbermann
" " " " " "	13120	Thomson
Äthylen, ölbildendes Gas (C ₂ H ₄)	11942	Andrews
Kohlenoxyd zu Kohlensäure . .	2431	" " " "
Äther (C ₄ H ₁₀ O)	9028	Favre und "Silbermann
Terpentinöl (C ₁₀ H ₁₆)	10662	" " " "

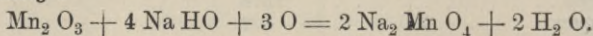
3. Die säurebildenden Dryde haben noch mehr Sauerstoff, als die vorhergehenden. Ihre Hydroxyde haben die Eigenschaft von Säuren; sie vereinigen sich mit den basischen Dryden zu Salzen.

Die fabrikmäßige Erzeugung des Sauerstoffes.

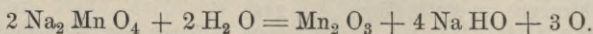
Die Verfahren, Sauerstoff im Fabrikbetriebe herzustellen, verfolgen meistens den Zweck, dieses Gas aus der atmosphärischen Luft mehr oder weniger rein auszuscheiden, beziehungsweise von dem Stickstoff zu befreien. Man bewirkt dieses auf chemischem Wege dadurch, daß der Sauerstoff an eine Substanz gebunden und durch Erhitzen wieder davon getrennt wird. Eine physikalische Methode ist die Gewinnung von Sauerstoff aus der flüssigen Luft. Aus dem Wasser wird Sauerstoff neben Wasserstoff elektrolytisch ausgeschieden.

I. Das Verfahren von Tessié du Motay und Maréchal.

Dieses Verfahren hat sich praktisch nicht bewährt. Alle Versuche, es im großen auszuführen, waren ohne Erfolg. Dasselbe wurde den Erfindern im Jahre 1866 patentiert. Wenn Manganoxyd mit einer starken Base, wie Kali oder Natron, vermischt und bei mäßiger Glühhitze (450 bis 500° C.) der Wirkung eines 300° heißen Luftstromes ausgesetzt wird, so bildet sich durch Oxydation Mangansäure, welche mit der Base sich zu einem Salz vereinigt:



Bei höherer Temperatur wird das mangansaure Salz durch erhitzten Wasserdampf wieder zerlegt. Unter Abscheidung von Sauerstoff bildet sich ein Gemisch von Manganoxyd und Alkali zurück, welches von neuem zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft dienen kann:



Nachdem dieses Verfahren bekannt geworden war, bildeten sich Gesellschaften zur Verwertung desselben. In Paris, Lille, Brüssel, Wien und New-York wurden Fabriken zur Erzeugung von Sauerstoff nach diesem Verfahren erbaut und auch Anlagen für Straßenbeleuchtung mit Drummondschem Licht eingerichtet.

Alle diese Unternehmen blieben erfolglos; die Gesellschaften gerieten in Bankrott oder verschwanden bald wieder spurlos.

Eine Verbesserung des Verfahrens von Tessié du Motay wurde durch Bowman (1891) versucht. Derselbe will das Gemisch von Natron und Oxyd in solche Form bringen, daß es dem Sauerstoff der Luft eine große Berührungsfläche darbietet, um dessen Aufnahme zu befördern. Er will Natriumhydroxyd in der Rotglut unter beständigem Rühren mit Mangansesquioxyd oder Superoxyd mischen, um der Masse eine körnige Beschaffenheit zu geben und durch Überstreuen mit staubförmigem Kupferoxyd die Körner

mit einem Überzug versehen. In einem Luftstrome soll dann in der Rotglut die Aufnahme des Sauerstoffes vor sich gehen. Das so präparierte Material soll dann abwechselnd zur Sauerstoffaufnahme und zur Sauerstoffausscheidung mittels überhitztem Dampf Verwendung finden.

Um eine poröse Masse zu gewinnen, in welche sowohl die oxydierende Luft, als auch der entoxydierende Dampf leicht eindringen können, verfährt Fanta in folgender Weise. Das mangansaure Natron wird mit etwas Wasser gemischt, worin 5% kaustische Soda enthalten ist. Die teigförmige Masse wird durch eine mechanische Vorrichtung gehörig durcheinander gearbeitet und unter Umrühren langsam erhitzt, bis das Wasser verdampft ist. Die geschmolzene Masse wird, nachdem sie durch Erkalten zu Platten erstarrt ist, in kleine Stücke zer schlagen und diese werden schließlich stark erhitzt, um sie porös zu machen.

Webb stellt die Masse in der Weise her, daß er in eine konzentrierte Lösung von kaustischer Soda dieser gleiche Mengen von mangansaurem Natron und von Mangansuperoxyd einträgt und durch Rühren und Erhitzen eine trockene Masse gewinnt, welche noch der Rotglut, die bis zur Weißglut gesteigert wird, ausgesetzt und nach dem Erkalten in walnußgroße Stücke zerteilt wird. Um das Zusammenbacken der Stücke beim Erhitzen in den Retorten zu verhüten, werden dieselben in gepulvertem Braunstein gewälzt.

Auch mit den beschriebenen und noch anderen Abänderungen hat das Verfahren von Tessié du Motay bisher keine dauernde praktische Anwendung finden können.

II. Das Verfahren von Boussingault-Brin.

Im Jahre 1851 wurde durch Boussingault das nachstehend beschriebene Verfahren zur Sauerstoffgewinnung veröffentlicht.*) Das Barhumoxyd, BaO , hat die Eigenschaft, bei einer Glühhitze von 500 bis 600° C. Sauerstoff aus der hindurch geleiteten Luft aufzunehmen und in eine höhere Oxydationsstufe, Barhum-superoxyd (BaO_2), überzugehen.

*) Ann. Chim. Phys. (3) 35, 5.

Andererseits zerfällt letzteres bei einer stärkeren Hitze von etwa 800° C. in Baryumoxyd und freien Sauerstoff. Boussingault erhitzte Baryumoxyd in einem Luftstrom auf 500 bis 600°, wodurch der Sauerstoff absorbiert und vom Stickstoff abgetrennt wurde. Aus dem so gewonnenen Baryumsuperoxyde gewann er durch Erhitzen auf 800° einerseits reines Sauerstoffgas, andererseits einen Rückstand von Baryumoxyd, das von neuem wieder zur Sauerstoffabsorption verwendet werden konnte. Dieselbe Menge des Baryumoxydes sollte zu diesem Zwecke unzähligemale hintereinander dienen können. Es stellte sich aber bald heraus, daß das Material schon nach kurzer Zeit seine Fähigkeit verlor, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

Die Erklärung für diese Erscheinung wurde erst im Jahre 1884 durch zwei in England lebende Franzosen namens Brin ermittelt. Die Veränderung des Baryumoxydes wird durch die Verunreinigung der atmosphärischen Luft, durch Wasser, Kohlensäure und organischen Staub verursacht. Der Wasserdampf und auch die Kohlensäure gehen mit dem Baryumoxyd chemische Verbindungen ein, wie Baryumhydroxyd und Baryumkarbonat, welche durch die zur Anwendung kommende Hitze nicht wieder zerstört werden können. Das Hydroxyd ist durch Hitze überhaupt nicht wieder vom Wasser zu befreien. Aus den organischen Substanzen entsteht durch Verbrennen Kohlensäure, welche auch zur Karbonatbildung dient. Daher wird das Material im Laufe der Zeit immer unwirksamer und schließlich ganz unbrauchbar.

Das Baryumoxyd, welches der Kalkerde äußerlich ähnlich ist, wird durch Zersetzen des Baryumnitrates durch starkes Erhitzen gewonnen. Hierbei wird die Salpetersäure zersetzt und, in Stickstoffoxyd und in Sauerstoff zerlegt, ausgetrieben, während das Baryumoxyd als harte, poröse Masse zurückbleibt. Als walnußgroße Stücke dient es zum Füllen der Retorten.

Damit dieses theure Material lange verwendet werden kann, muß die atmosphärische Luft, welche zur Erzeugung des Sauerstoffes dienen soll, vorher gründlich gereinigt

werden. Solches geschieht in Reinigungskammern, von denen mindestens zwei Stück vorhanden sind und deren Anzahl und Größe von der Leistungsfähigkeit der Anlage abhängig ist. In der größeren Kammer ist gebrannter ungelöschter Kalk in Schichten ausgebreitet, zwischen denen die Luft durchstreicht; die kleinere ist mit kaustischer Soda (NaHO) beschickt. Der Kalk bewirkt die Hauptreinigung; die letzten Spuren von Feuchtigkeit und Kohlensäure werden von der kaustischen Soda absorbiert.

Eine Luftpumpe, welche die atmosphärische Luft durch die Reiniger saugt, preßt dieselbe mit 1 Atmosphäre Überdruck in die Stahlretorten, welche mit Barhumoxyd gefüllt sind.

Die Retorten, deren Anzahl von der Größe der Anlage abhängt, sind in einem Ofen so angeordnet, daß sie mit ihrem oberen Ende in entsprechende Öffnungen der Deckplatten eingehängt sind und sich nach unten durch die Erhitzung frei ausdehnen können. Die Leistung eines Ofens, beziehungsweise der darin befindlichen Retorten, beträgt pro Tag bis 10.000 Kubikfuß. Zur Erzeugung der Hitze dient ein Generator, dessen Gasfeuerung eine gleichmäßige Temperaturerhöhung bewirkt. Er wird mit Koks gefeuert.

Die zu Anfang auf Rotglut gebrachten Retorten werden durch die eingeführte kalte Luft bis auf Dunkelrotglut (500 bis 600°C.) abgekühlt, bei welcher unter dem vorhandenen Drucke die Umwandlung des Barhumoxydes in Superoxyd erfolgt. Die Luft tritt unten in die Retorten ein und verläßt dieselben oben, nachdem sie fast ganz ihren Sauerstoff abgegeben hat, durch Ablassventile. Sobald die Barhumsuperoxydbildung vollendet ist und kein Sauerstoff mehr aufgenommen wird, tritt infolge der Drucksteigerung eine automatische Umsteuerung der Ventile ein. Durch ein mit der Maschine verbundenes Uhrwerk wird die Zufuhr von Luft abgesperrt und die Hähne werden in solche Stellungen gebracht, daß die Pumpe jetzt die Retorten evakuiert. Da ein Abkühlen durch kalte Luft nicht mehr stattfindet, so steigt die Temperatur von selbst schnell auf helle Rotglut (zirka 800°). Bei dieser Hitze wird aber der Sauerstoff aus dem Superoxyd wieder ausgetrieben, durch

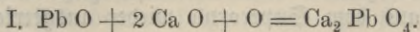
die Pumpe abgesogen und unter eine große Gasometerglocke befördert. Sobald das Superoxyd zersezt ist und den Sauerstoff wieder abgegeben hat, bewirkt das Uhrwerk wieder selbsttätig die Umstellung der Hähne. Die Pumpe saugt wieder Luft und das Spiel beginnt von neuem. Beide Vorgänge, die Superoxydierung und die Sauerstoffentwicklung, dauern je 5 bis 10 Minuten, je nach der Größe der Retorten.

Retorten, Luftpumpe, Reiniger und Gasometer sind derartig durch ein Röhrennetz verbunden, daß durch geeignete Stellungen der Dreiweghähne die oben beschriebene Bewegung von Luft und Sauerstoff stattfinden kann. Bei größeren Anlagen mit mehreren Öfen und Pumpen ist es so eingerichtet, daß in einer Reihe von Retorten die Superoxydierung und in einer anderen gleichzeitig die Sauerstoffentwicklung vor sich geht.

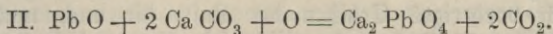
Die Maschinen, welche den Sauerstoff komprimieren, sind früher beschrieben worden; auch wurde erwähnt, daß die Kompressoren nicht in gewöhnlicher Weise geschmiert werden dürfen, um Explosionen zu verhüten. Da der Sauerstoff im verflüssigten Zustande nicht aufbewahrt werden kann, so wird er auf den hundertsten Teil seines ursprünglichen Volumens verdichtet und in Stahlzylinder hineingepreßt.

III. Kassner's Verfahren.

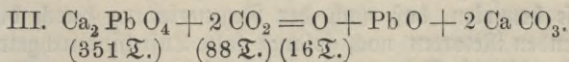
Zur fabrikmäßigen Herstellung des Sauerstoffes hat auch das Kassner'sche Verfahren Anwendung gefunden. Leider ist dasselbe von einem anderen Material, der Kohlensäure, in reiner Beschaffenheit abhängig; daher kann es nur da zur Anwendung kommen, wo reines Kohlensäuregas fast kostenlos zur Verfügung steht. Die Substanz, welche bei diesem Verfahren den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bindet, um ihn unter Einwirkung von Kohlensäure in der Hitze wieder abzugeben, ist Kalziumpulmbat (Ca_2PbO_4), eine chemische Verbindung, welche sich aus 1 Molekül Bleioxyd (Glätte) und 2 Molekülen Kalziumboxyd beim Glühen an der Luft bildet:



Man kann auch statt des Kalziumoxydes das Karbonat verwenden, dessen Kohlensäure ausgetrieben wird.



Leitet man über Kalziumplumbat, welches in porösen Stücken in Retorten auf 600 bis höchstens 850° C. erhitzt worden ist, reine Kohlensäure, so verbindet sich diese mit dem Kalk des Plumbates unter Ausscheidung einer äquivalenten Menge von Sauerstoff:



Aus 351 kg Kalziumplumbat und 88 kg Kohlensäure können demnach 16 kg oder reichlich 11 m³ Sauerstoffgas gewonnen werden. Diese theoretische Ausbeute wird nur erreicht, wenn man die Temperatur des Plumbates möglichst erniedrigt und bis auf 500° C. ermäßigt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Spaltung progressiv ab und bei 800° C. kann man nur auf 50% der theoretischen Ausbeute rechnen. Da es aber unbequem ist, von der höheren Temperatur von zirka 800° C., welche zur Regenerierung des Plumbates unter Aufnahme des Sauerstoffes der Luft erforderlich ist, schnell auf 500° zu kommen, so wird immer ein Teil des Plumbates unzersezt und die Ausbeute an Sauerstoff entsprechend geringer bleiben. Sobald die Kohlensäure keinen Sauerstoff mehr freimachen kann, was leicht an Gasproben, welche mittels Probierhahn entnommen werden können, zu erkennen ist, wird Luft in die Retorten eingeblasen, um das Plumbat in 5 bis 15 Minuten zu regenerieren. Der Prozeß geht hierbei nach Gleichung II vor sich. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und mit dem unabsorbierten Rest der durchgetriebenen Luft fortgeführt. Unter Aufnahme des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft bildet sich das Kalziumplumbat zurück, um demnächst wieder unter Einwirkung von Kohlensäure Sauerstoff abgeben zu können.

Der schwächste Punkt des Kassner'schen Verfahrens ist die Schwierigkeit, die Temperaturschwankungen zwischen 500

und 800° C., welche zur Karbonatbildung und zur Regenerierung des Plumbates erforderlich sind, herbeizuführen. Durch vorheriges Erhitzen der Luft, die auch noch mit überhitztem Wasserdampf gemischt sein könnte, läßt sich wohl die zum Regenerieren erforderliche Steigerung der Hitze bewirken. Es ist aber nicht möglich, durch vorheriges Abkühlen der Kohlensäure die Hitze in den Retorten erheblich zu vermindern, da durch den chemischen Prozeß gleichzeitig Wärme erzeugt wird. Die Abkühlung ließe sich nur in der Weise bewirken, daß nach der Regenerierung durch die betreffenden Retorten noch solange kalte Luft hindurchgetrieben würde, bis die Temperatur auf 500° heruntergebracht wäre. Diese so vorgewärmte Luft könnte nach fortgesetztem Erhitzen und eventuell nach Mischen mit überhitztem Wasserdampf zum Regenerieren des Plumbates in anderen Retorten Verwendung finden.

Ein anderer Übelstand ist noch der, daß der erzeugte Sauerstoff mit Kohlensäure verunreinigt ist, namentlich zum Schluß der Entwicklung desselben. Doch ist diese Sache nicht so schwerwiegend, da sich die Kohlensäure leicht an Kalk oder Natron binden und aus dem Sauerstoff entfernen läßt.

Um vor dem Einblasen der Luft noch einen Teil der Kohlensäure wieder gewinnen zu können, führt man nach der Sauerstoffentwicklung sofort Wasserdampf durch die Retorten. Dieser treibt aus dem glühenden Karbonat Kohlensäure aus. Durch Wasserdampf kann auch noch die in den Zwischenräumen und Poren des regenerierten Plumbates zurückgebliebene Luft verdrängt werden. Es ist die Anwendung des Wasserdampfes zu diesem Zwecke sehr wünschenswert, weil man dadurch den Sauerstoff ganz stickstofffrei gewinnen kann, was bei dem Barytverfahren nicht möglich ist. Durch die Retorten sind demnach die Gase in folgender Reihenfolge durchzutreiben: Kohlensäure, Wasserdampf, Luft, Wasserdampf.

Der Ofen mit vertikal aufgehängten Stahlretorten und Generatorfeuerung kann in derselben Weise eingerichtet sein, wie es bei dem Barytverfahren beschrieben wurde. Das Kalziumplumbat bleibt sehr lange wirksam, wenn eine Über-

hitzung über 850° C. vermieden wird. Bei höherer Temperatur erfolgt Sinterung des porösen Materiales. Wenn statt der Retorten ein schachtofenartiger Apparat angewendet wird, so kann die Generatorfeuerung direkt durch das Plumbat geführt werden. Wenn die heißen Verbrennungsgase den nötigen Luftüberschuß haben, so können sie zwei Zwecke erfüllen, nämlich die Temperatur auf 800° bringen und durch den überschüssigen Sauerstoff gleichzeitig das Plumbat regenerieren. Nachdem dann die Feuergase durch Wasserdampf niedriger Spannung verdrängt sind, wird zur Entwicklung des Sauerstoffes Kohlensäure eingeführt.

Durch praktische Versuche wurde festgestellt, daß zur Herstellung von $1 m^3$ Sauerstoff 100 kg Kalziumpulmbat erforderlich sind. Mit dieser Materialmenge sind in 20 Minuten $1 m^3$, in 1 Stunde $3 m^3$ und in 10 Stunden $30 m^3$ Sauerstoff zu erzeugen.

IV. Sauerstoff aus flüssiger Luft.

Es ist früher beschrieben worden, in welcher Weise im Lindschen Apparate flüssige Luft hergestellt wird. Auch wurde darauf hingewiesen, daß die flüssige Luft viel sauerstoffreicher ist als die atmosphärische. Bei der Verflüssigung der Luft im Lindschen Apparate expandiert der Stickstoff viel schneller als der Sauerstoff. Daher fällt die Flüssigkeit viel sauerstoffreicher aus, als die Luft selbst ist. Das Gasgemenge, welches man durch Expandieren der flüssigen Luft erhält, hat durchschnittlich 55% Sauerstoff. Man hat ihm den Namen „technischer Sauerstoff“ gegeben, da es für technische Zwecke meistens den Sauerstoff ersetzen kann. Da die Herstellungskosten für dieses Produkt sehr gering sind, so wird dieses zweifellos in Zukunft eine große Anwendung finden.

Die flüssige Luft ist in ihrem Aggregatzustande nicht dauernd zu erhalten; der technische Sauerstoff kann daher nur gasförmig, bei 100 Atmosphären auf den hundertsten Teil seines Volumens verdichtet, in Stahlbehältern aufbewahrt und versandt werden. Mit Hilfe einer kleinen Pumpe kann die Flüssigkeit in die vorher gut gekühlten Behälter

gedrückt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß eine Stahlflasche, welche $1 m^3$ des Gases in sich aufnehmen soll, etwa 10 l Innenraum haben muß. Das Gewicht des technischen Sauerstoffes, welche ein Stahlbehälter dieser Größe aufnehmen kann, beträgt 1350 g.

Nach neueren Bestimmungen der Eisenbahnverkehrsordnung für das Deutsche Reich (vom 15. März 1903) wird die flüssige Luft zur Beförderung zugelassen, wenn sie sich in doppelwandigen, die Leitung und Strahlung der Wärme verhindernden Gasflaschen befindet, die mit Filz umkleidet und mit einem Filzstopfen so verschlossen sind, daß die verdampfenden Gase entweichen können, ohne im Inneren einen erheblichen Überdruck zu erzeugen und ohne daß ein Ausfließen des Inhaltes möglich ist. Der Filzpfropfen muß so auf der Flasche befestigt sein, daß er sich beim Koppen und Umkehren der Flasche nicht lockert. Jede Flasche oder mehrere Flaschen gemeinschaftlich müssen durch einen sicher stehenden Drahtkorb oder ein ähnliches Gefäß gegen Stöße geschützt sein. Die Beförderung der Drahtkörbe oder Gefäße hat in oben offenen oder nur durch ein Drahtnetz, einen mit Löchern versehenen Deckel oder eine ähnliche Vorrichtung geschlossenen Metallkästen oder mit Blech ausgekleideten Holzkisten mit der Aufschrift „Flüssige Luft“ zu erfolgen. In diesen Behältern dürfen sich keine leicht brennbaren Verpackungstoffe, wie Sägespäne, Holzwolle, Torf, Stroh, Heu, befinden. Leicht brennbare, kleinstückige oder flüssige Stoffe sind nicht in unmittelbarer Nähe der flüssigen Luft zu verladen. Statt der doppelwandigen, mit Filz umkleideten Gasflaschen können andere Behälter verwendet werden, wenn sie gegen Erwärmung so geschützt sind, daß sie nicht beschlagen oder bereisen. Diese Behälter brauchen, wenn sie fest genug sind und sicher stehen, nicht von Drahtkörben oder dergleichen umschlossen zu sein.

Es wurde schon früher erwähnt, daß in den doppelwandigen Dewarschen Glasflaschen in 14 Tagen nur 1 kg flüssige Luft verdampft. Der Gewichtsverlust während eines schnellen Transportes ist also nicht bedeutend. Leider beträgt der Fassungsraum der Behälter nur 8 bis 10 l und das

Gewicht der Emballage ist verhältnismäßig groß. Immerhin dürfte der Transport des flüssigen Produktes in den Dewarschen Flaschen dem des komprimierten Gases in Stahlflaschen vorzuziehen sein.

Der Transport an großen Plätzen von der Fabrik nach den Verbrauchsstellen bietet keine Schwierigkeiten.

Da Stickstoff schon bei einer um 12° niedrigeren Temperatur siedet als der Sauerstoff, so treten beim Verdampfen von flüssiger Luft folgende Erscheinungen auf. Die zuerst auftretenden Dämpfe bestehen aus fast reinem Stickstoff mit Spuren von Sauerstoff. Dem zweiten und dritten Zehntel der Dämpfe ist schon etwas Sauerstoff beigemischt, dessen Menge um so größer wird, je weiter die Verdampfung fortschreitet. Nachdem neun Zehntel verdampft sind, besteht der Rest aus fast reinem Sauerstoff.

Das Linde'sche Verfahren.

Hierauf gründet sich das Linde'sche Verfahren, aus der flüssigen Luft reinen Sauerstoff zu gewinnen. Indem Linde die in seinem Apparate erzeugte flüssige Luft verdampfen läßt und die entstandenen Dämpfe voneinander sondert und eventuell getrennt sammelt, kann er anfangs reinen Stickstoff und später, nachdem das mittlere, der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entsprechende Gas unbenutzt entwichen ist, ein sauerstoffreiches Produkt, „den technischen Sauerstoff“ gewinnen. Der etwa ein Zehntel betragende Rückstand ist dann flüssiger Sauerstoff, der in Stahlbehältern als hundertfach verdichtetes Gas gesammelt werden kann.

Zur Erzielung eines recht ökonomischen Betriebes muß die bei der Verdampfung entstehende Kälte sorgfältig ausgenutzt werden. Sie dient dazu, um neu zu verflüssigenden Luftmengen ihre latente Wärme zu entziehen und dieselben zur Verflüssigung zu bringen. Zur Ermöglichung des Wärmeüberganges wird durch mäßige Kompression der zu verflüssigenden Luft die Sättigungstemperatur um einige Grade erhöht. Bei genügender Ausnutzung der durch die Verdampfung erzeugten Kälte müßte für jedes verdampfende Liter ein neues Liter Kondensat erhalten werden. In einem

Gegenstromapparat mit ineinander gesteckten Rohrspiralen tauschen die abziehenden Verdampfungsprodukte mit der ankommenden komprimierten Luft ihre Temperatur aus. Der zur Deckung der Kälteverluste erforderliche Kraftaufwand bleibt auf die erwähnte Kompression der neu zugeführten Luft auf einige Atmosphären Druck beschränkt. Bei kleinen Produktionsmengen fallen diese Kälteverluste auch unter den sorgfältigsten Schutzmaßregeln verhältnismäßig groß aus. Bei einer Produktion von 100 m^3 eines Gasgemisches, welches gleiche Teile von Sauerstoff und Stickstoff enthält, ist eine Leistung von 1 m^3 pro Stunde und Pferdekraft erreicht worden.

Will man ein an Sauerstoff reicheres Produkt erhalten, so ist der Verlust an diesem Gase entsprechend größer. Das für eine bestimmte Menge des Produktes erforderliche Luftquantum wird daher verhältnismäßig größer und im gleichen Maße wächst auch der Arbeitsaufwand. Dem kann man nur durch Anwendung des Rektifikationsprinzipes entgegenwirken. Mit Hilfe desselben erreichte man es in der Lindschen Versuchstation in München, daß nunmehr Sauerstoff mit ganz geringen Beimengungen von Stickstoff ohne erheblichen Mehraufwand an Kraft gewonnen wird. Bei stündlicher Produktion von 100 m^3 erhielt man 0.5 m^3 reinen Sauerstoff pro Stunde und Pferdekraft.

Pictets Verfahren zur Sauerstoffgewinnung.

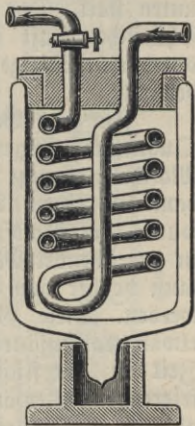
Über die spezielle Einrichtung des Lindschen Apparates ist bisher nichts bekannt geworden. Inzwischen ist aber ein Verfahren von Pictet in England patentiert und der Lindsche Einspruch gegen die deutsche Patentanmeldung zurückgewiesen. Auch Pictet gründet die Zerlegung der flüssigen Luft in ihre Bestandteile auf die fraktionierte Destillation. Auch er will die sehr kalten Dämpfe, welche aus der flüssigen Luft entweichen, dazu benutzen, um neue Mengen atmosphärischer Luft in den flüssigen Zustand überzuführen. Durch einen nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden, mit einem System von Kühlrohren ausgefetzten Kolonnenapparat soll die in diesen eintretende Luft bis zur Verflüssigung

abgeführt werden durch Nutzbarmachung der Verdunstungskälte der Dämpfe, welche aus der der fraktionierten Destillation unterworfenen flüssigen Luft entwickelt werden. Um die hierbei unvermeidlichen Wärmeverluste auszugleichen, ist es notwendig, eine fortwährende Zufuhr von Kraft aufzuwenden, damit der Apparat in ununterbrochener Arbeit erhalten bleibt. Dieses wird dadurch erreicht, daß die neu zugeführte atmosphärische Luft unter einem Druck von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Atmosphären eintritt, während das Ausströmen unter Atmosphärendruck stattfindet.

Zur Erklärung des Pictetschen Apparates und Verfahrens möge nachstehendes dienen.

Fig. 38 gibt die Abbildung eines doppelwandigen Dewarschen Glasgefäßes, welches mit flüssiger Luft gefüllt ist. In dasselbe taucht ein Schlangenrohr ein, welches einerseits mit einer Druckluftpumpe verbunden ist und andererseits durch ein Ventil verschlossen werden kann. Wenn nun mittels der Luftpumpe kontinuierlich Luft in die Rohrschlange gepreßt wird, so gerät die das Rohr umspülende flüssige Luft in heftiges Sieden, wobei der komprimierten Luft im Rohre soviel Wärme entzogen wird, daß sie auch in den flüssigen Zustand übergeht. Dem Gewichte nach entsteht mehr neue Flüssigkeit, als die verdampfende sich vermindert. Wenn das Ventil geöffnet wird, so strömt aus dem Schlangenrohr die neu gebildete flüssige Luft als blauer Dampfstrahl aus. Wenn dieselbe in das Gefäß geführt wird, so reicht der Zufluß nicht nur dazu aus, das Niveau der Flüssigkeit auf gleicher Höhe zu erhalten, sondern er vermag dasselbe auch noch zum Steigen zu bringen. Es entsteht also ein Überschuß von flüssiger Luft, der durch ein Überlaufrohr in der Seitenwand in ein tieferstehendes zweites Gefäß derselben Einrichtung abfließt.

Fig. 38.



In dieser Weise sind 10 Stück solcher Gefäße untereinander angeordnet, so daß die Überschüsse an flüssiger Luft kaskadenartig von einem Gefäß zum anderen bis nach dem untersten herabrinnen können (Fig. 39). Noch besser ist es, wenn die 10 Schlangenrohre die in denselben gebildete flüssige Luft, wie es in Fig. 39 dargestellt ist, in ein gemeinschaftliches Rohr ergießen, welches in das oberste Gefäß ausmündet und in dasselbe alle neugebildete Flüssigkeit einfließen läßt. Von hier aus findet dann durch die Überlaufrohre ein kaskadenartiges Fließen durch alle Gefäße bis nach unten statt. Das Komprimieren und Einpressen der atmosphärischen Luft in die 10 Rohrschlangen wird am besten durch eine einzige entsprechend größere Kompressionspumpe bewirkt.

Für den Betrieb der Anlage ist zunächst ein gewisses Quantum flüssiger Luft erforderlich, das mit einer besonderen Maschine erzeugt werden muß.*) Mit Hilfe derselben wird dann in einem Apparat, dessen Prinzip oben beschrieben wurde, der Atmosphäre entnommene Luft kontinuierlich und in zureichender Menge verflüssigt. Diese atmosphärische Luft muß vorher von Staub und Feuchtigkeit sorgfältig gereinigt werden. Diese Gase des aus Stickstoff, Sauerstoff und etwas Kohlensäure bestehenden Gemisches gehen zu gleicher Zeit in den flüssigen Zustand über. Die bei -84° gefrierende Kohlensäure setzt sich als Eisnadeln in der Flüssigkeit ab und muß durch ein eingeschaltetes Filter davon getrennt

*) Pictet benützt zu diesem Zwecke das bekannte Verfahren, durch stufenweises Verdampfen anderer verflüssigter Gase die Temperatur soweit zu erniedrigen, bis Verflüssigung genügend verdichteter Luft erfolgt. Die verdampfenden Flüssigkeiten, welche hierbei zur Kälteerzeugung dienen, sind die „Flüssigkeit Pictet“ und Stickstoffoxydul. Jede derselben macht einen beständigen Kreislauf, auf dem sie abwechselnd bei vermindertem Druck verdampft, um nachher wieder in bekannter Weise verdichtet und verflüssigt zu werden. Da die Verdampfungswärme der „Flüssigkeit Pictet“ dem flüssigen Stickstoffoxydul entzogen wird, so sinkt die Abkühlung, welche durch das verdampfende Stickoxydul hervorgerufen wird, bald soweit herunter, daß dadurch genügend verdichtete atmosphärische Luft in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann.

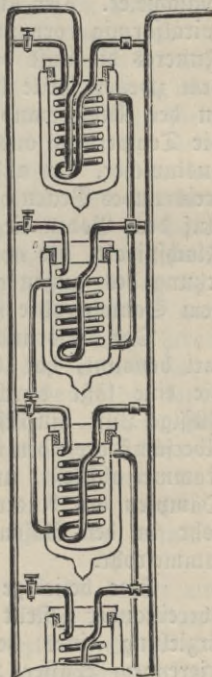
werden. Besser dürfte es sein, mit dem Wasser und Staube auch die Kohlensäure vorher aus der Luft zu entfernen (siehe Brins Verfahren), damit dieselbe die Ventile nicht verstopfen kann.

Da der flüssige Stickstoff schon bei -195° , der flüssige Sauerstoff aber erst bei einer um 12° höheren Temperatur (-183°) verdampfen, so ist leicht einzusehen, daß aus den oberen Gefäßen fast reiner Stickstoff entweicht und daß die herabrieselnde Flüssigkeit immer stickstoffärmer und sauerstoffreicher wird, je weiter sie auf ihrem Wege nach unten kommt. Die Siedetemperaturen werden immer höher und in dem untersten Gefäße siedet bei -183° nur noch reiner flüssiger Sauerstoff. Die entweichenden Dämpfe sind beim obersten Gefäße reiner Stickstoff, beim zweiten und dritten Stickstoff mit etwas Sauerstoff; das dem vierten bis zum zehnten Gefäße entströmende Gemisch enthält im Durchschnitt schon soviel Sauerstoff, daß es als industrieller Sauerstoff zu verwerten ist. Die Dämpfe des zehnten bestehen aus fast reinem Sauerstoff, während die aus dem letzten abfließende Flüssigkeit reiner Sauerstoff ist.

Selbstverständlich wird man die den einzelnen Gefäßen entströmenden Dämpfe in Gegenstromapparaten zum Kühlen der zu verflüssigenden Luft verwenden.

Saubermann gibt in einem Vortrage nachstehende Beschreibung eines solchen, für den kontinuierlichen Betrieb eingerichteten Apparates, der nichts anderes repräsentiert, als eine praktische Ausgestaltung des Schlangrohr-Glas-

Fig. 39.



kugelsystemes mit Kommunikationsvorrichtungen. Es sind 10 Abteilungen vorhanden, ähnlich wie die Kolonnen der Spiritusdestillation.

Jeder dieser Aufsätze wird aus zwei Teilen gebildet. In dem einen verflüssigt sich die Luft und fließt in das Sammelrohr; in dem anderen vergast sie und strömt zum Gasometer. Der äußere Teil wird von einem sehr langen, spiralförmig gewundenen Kupferrohr gebildet, in dessen Inneres die Luft vom Kompressor eindringt, indes die aus dem zweiten Teile kommende, eben vergaste, sehr kalte Luft an der Kupferwand entlang wandert und nach Möglichkeit die Temperatur austauscht. Darum heißt er auch Wärmeaustauscher. Der andere Bestandteil des „Aufsatzes“ stellt ein kreisrundes Becken dar, dessen Wände 15 bis 20 cm hoch sind. Auf dem Boden liegt eine zweite Schlange in Form einer Flachspirale, die aber nichts anderes als eine direkte Fortsetzung des außen gelegten Kupferrohres bedeutet und mit dem Sammelrohre für flüssige Luft in Verbindung steht.

Das kreisrunde geschlossene Becken, besser noch Trommel benannt, hat drei Verbindungen mit der Außenwelt; die eine läßt durch ein von oben hineinragendes Rohr flüssige Luft hineinströmen; die zweite bewirkt, daß jeder Überschuß derselben über ein gewisses Niveau in eine untere Kammer abfließt; und die dritte ermöglicht den entstehenden Dämpfen den Austritt entlang dem Wärmeaustauschkupferrohr in den Gasometer, beziehungsweise zu einem Gas-sammelrohr.

Eine beliebige Zahl (10 Stück) solcher Kästen wird übereinander gestellt und die passenden Ruten füllt man zur Erzielung eines hermetischen Abschlusses mit sofort gefrierendem Wasser. Hierauf gießt man in den obersten Aufsatz, beziehungsweise dessen innerstes Becken, flüssige Luft ein, die, nach erfolgter Abkühlung des Raumes und sobald das inmitten zusammengeringelte Schlangenrohr vollkommen bedeckt ist, in die zweite Trommel und so fort strömt, bis der ganze Apparat eine Innentemperatur von zirka -195° aufweist und alle Innenschlangen ganz von flüssiger Luft umgeben sind. In diesem Augenblicke strömt — nehmen wir

an — in den obersten Aufsatz die trockene Kompressorluft in die äußere Schlange ein und gelangt nach zahllosen Windungen in die innere Schlange. Dadurch empfängt die die letztere bedeckende Luft Wärme, beginnt sofort stürmisch zu siedeln und mit Heftigkeit zu vergasen, indem sie nicht nur der Luft im Trommelrohre die Wärme entzieht, sondern auch — schon gasförmig — auf dem Wege zum Gasometer der äußeren Schlange noch soviel Wärme abnimmt, als ihr nur möglich ist. Eine derartige Behandlung verträgt aber die Luft im inneren Trommelrohre nicht mehr und wird sofort flüchtig. Da aber der Kompressor von der einen Seite nun schon noch mehr gekühlte Luft heranpreßt, so bleibt der kalten Flüssigkeit nichts anderes übrig, als in das Sammelrohr zu strömen. Dieser Weg führt aber geradezu in zwei Filter, in denen der ankommende Strom die darin schwimmenden Kohlen säurekristalle zurücklassen muß, wenn er durch will. Schon ist im Becken durch die rapide Verdampfung viel Flüssigkeit verschwunden. Jetzt fließt auch schon die gereinigte flüssige Luft in solcher Menge herab, daß nicht nur hier, sondern auch in allen anderen Aufsätzen dem drohenden Mangel abgeholfen wird, womit der kontinuierliche Betrieb eingeleitet ist. Allerlei automatische Regulier Vorrichtungen erhalten ihn aufrecht, indes sinnreich konstruierte Fenster die Beobachtung der wichtigeren Vorgänge ermöglichen.

Die Bewertung der erzeugten Produkte kann in folgender Weise geschehen.

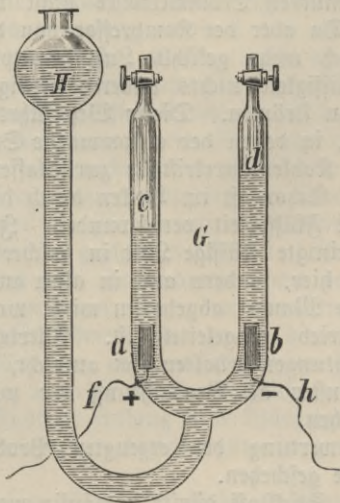
Für den Stickstoff dürfte vorläufig wohl schwer eine technische Verwendung zu finden sein. Auch die Dämpfe aus dem zweiten und dritten Gefäße, welche weniger oder nicht mehr Sauerstoff enthalten, als die atmosphärische Luft, sind wertlos. Die zu verwertenden Produkte sind der technische Sauerstoff, der in Gasform ausströmt und der aus dem letzten Gefäße abfließende flüssige Sauerstoff, der als hundertfach verdichtetes Gas in Stahlbehältern aufbewahrt werden kann.

Der technische Sauerstoff soll zu $\frac{1}{2}$ Pfennig pro $1 m^3$ erzeugt und zu 3 bis 4 Pfennige verkauft werden können.

V. Elektrolytische Sauerstofferzeugung.

Das Wasser (H_2O) ist eine chemische Verbindung der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Dem Gewicht nach sind zwei Teile Wasserstoff und 16 Teile Sauerstoff, dem Volum nach 2 Raumteile des ersteren und 1 Raumteil des zweiten Gases darin enthalten. Wenn die beiden Gase in diesem Verhältnis gemischt sind, so vereinigen sie sich, wenn

Fig. 40.



sie entzündet werden, mit großer Wärmeentwicklung und mit explosionsartigem Knall zu dem Wasser genannten flüssigen Körper.

Im Jahre 1800 wurde zuerst von Carlisle und Nicholson die Beobachtung gemacht, daß Wasser durch den galvanischen Strom in seine gasförmigen Bestandteile zerlegt werden könne. Wenn zwei Platinplatten, von denen die eine mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pole einer Voltaschen Säule verbunden war, ohne sich zu

berühren, in ein Gefäß mit angesäuertem Wasser eingetaucht wurden, so fand an ihnen lebhafte Gasentwicklung statt. Das Gas, welches am positiven Pol aufstieg, war Sauerstoff, während am negativen Pole Wasserstoffgas ausgeschieden wurde.

Durch Fig. 40 wird ein Apparat dargestellt, durch welchen die elektrische Wasserzersehung gezeigt werden kann. Durch die Wände eines Uförmigen Glasgefäßes G sind zwei Kupferdrähte f und h geführt, welche an ihren Enden mit Platinplättchen a und b versehen sind. In G ist angesäuertes Wasser enthalten. Mit demselben sind auch die beiden Schenkelrohre c und d ganz angefüllt. Mit G kommuniziert das Gefäß H, welches zum Nachfüllen des in den Schenkelrohren c und d verbrauchten Wassers dient. Die beiden Polplatten a und b ragen in die Schenkel hinein. Sobald nun durch die Elektroden f und h ein elektrischer Strom geführt wird, so entsteht sofort an jedem der beiden Pole lebhafte Gasentwicklung. An dem positiven Pole a wird Sauerstoff, an dem negativen b Wasserstoff ausgeschieden. Die beiden Gase sammeln sich oben in den Zylinderglocken und es ist durch Messen leicht festzustellen, daß das Volumen des am negativen Pole (Kathode) ausgeschiedenen Wasserstoffes genau doppelt so groß ist, als das des Sauerstoffes am positiven Pole (Anode).

Nach der Dissoziationstheorie von Clausius und Arrhenius ist ein Teil der Wassermoleküle in freie, elektrisch geladene Atome zerfallen, auf welche der elektrische Strom nur in der Weise einzuwirken vermag, daß er sie durch Anziehung, beziehungsweise Abstoßung den Polen zuführt, wo sie ihre Elektrizität abgeben. Durch die Wassermoleküle hindurch findet keine Leitung des Stromes statt, wie durch die Moleküle der metallischen Leiter, sondern der Durchgang des Stromes durch das Wasser wird nur durch die nach den Polen hin wandernden elektrischen Atome, die Ionen, vermittelt.

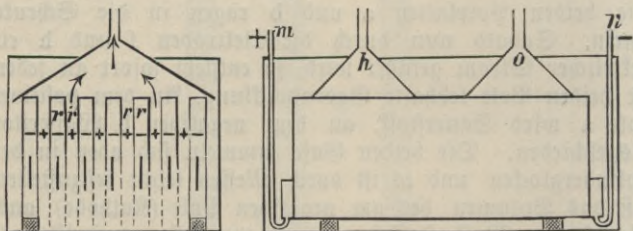
Hieraus folgt, daß die elektrolytische Zersehung des Wassers um so leichter vor sich geht, je kürzer der Weg ist, den die Ionen zu durchwandern haben. Andererseits

müssen aber auch Vorrichtungen, Scheidewände, vorhanden sein, welche die an den Polen sich ausscheidenden Gase getrennt halten.

Diese Bedingungen erfüllt ein von M. Garuti konstruierter Apparat, der vielfache praktische Anwendung gefunden hat. Garuti perforierte die Scheidewände durch zahlreiche kleine Löcher, durch welche die Bewegung des Elektrolyten ungehindert stattfinden kann, während die Gase selbst dadurch zurückgehalten und nach oben geführt werden.

Die Einrichtung des durch Fig. 41 dargestellten Garutischen Apparates ist folgende. Der Elektrolyseur ist in ein großes Gefäß eingestellt, an dessen beiden Enden sich

Fig. 41.



je ein Stab befindet, von denen m positiv und n negativ elektrisch ist. Die aus Stahlblech angefertigten Elektroden befinden sich in den schmalen Zellen r . Dieselben sind so mit den Stäben m und n verbunden, daß sie abwechselnd Anoden und Kathoden bilden. Daher entwickelt sich je in einer Zelle der Sauerstoff und in der benachbarten der Wasserstoff. Die Sauerstoffzellen führen ihr Gas dem Raume o , die Wasserstoffzellen das ihrige dem Raume h zu, damit es durch Rohre in zwei Gasometer geleitet wird.

In dem zu zersetzenden Wasser sind 14% kaustische Soda oder kaustische Potasche (Ätzkali) aufgelöst. Das letztere, teurere Material ist vorzuziehen, da sein elektrischer Widerstand geringer ist und die elektromotorische Kraft sich bei Anwendung desselben um $\frac{3}{10}$ bis $\frac{4}{10}$ Volt vermindert.

In dem Garutischen Apparate werden mit einer Ampèrestunde 4 *dl* Wasserstoff und 2 *dl* Sauerstoff entwickelt. Mit einem Apparate, der mit einem Strom von 350 Ampère und 2·5 Volt arbeitet, werden in 60 Elektrolyseuern mit 90 Pferdekraften in der Stunde 4 *m*³ Sauerstoff und 8 *m*³ Wasserstoff erzeugt. In einer Anlage der Société l'Oxyhydrique in Brüssel von dieser Größe wurden zur Herstellung von 1 *m*³ Sauerstoff und 2 *m*³ Wasserstoff 12·2 Kilowattstunden gebraucht.

Nach anderen Mitteilungen wurde in der Brüsseler Fabrik durch eine Pferdekraftstunde 0·12 *m*³ Wasserstoff und 0·06 *m*³ Sauerstoff geliefert, während bei einer gleichen Anlage in Rom mit einer Pferdekraftstunde nur 0·086 *m*³ Wasserstoff und 0·043 *m*³ Sauerstoff produziert wurden. Bei Verwendung eines guten Sauggasmotors dürften die Herstellungskosten von 1 *m*³ Sauerstoff + 2 *m*³ Wasserstoff nicht mehr als 10 Pfennige betragen.

Die Kosten einer Anlage von 100 Pferdestärken, welche ihren Strom von einer elektrischen Zentrale erhält, sollen 88.000 Mark betragen.

Über die Anlage in Rom bringt das Eng. and Mining Journ. 1901 folgende Mitteilungen. Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Ausführung war die Diaphragmenfrage, da die porösen Zementdiaphragmen sich als ungeeignet erwiesen. Man benutzt jetzt perforierte Metalldiaphragmen aus dünnem Stahlblech, als Elektrolyt mit Alkalilauge versetztes Wasser. Die Zellen bestehen aus einem Eisenkasten, gefüllt mit 14prozentiger Natronlauge, worin sich ein zweiter Eisenkasten befindet, der in einzelne, oben geschlossene und unten offene Zellen geteilt ist, worin abwechselnd Anoden und Kathoden enthalten sind. Die Elektroden einer Zelle sind alle parallel, die Zellen in Serien geschaltet. In jeder Zellkammer befindet sich oben eine Austrittsöffnung für die Gase, die dann in das eine oder andere Hauptleitungsrohr treten. Besondere Vorsichtsmaßregeln verhindern, daß der Strom durch das Eisen gehäufte geht.

Die Gase werden von Feuchtigkeit und mechanischen Verunreinigungen befreit und dann komprimiert.

Außer in Brüssel und Rom befinden sich ähnliche Anlagen auch in Luzern, Terni, Hanau und anderen Orten. Man benutzt die Gase als Knallgasfeuer zum Schweißen von Aluminium, zum Löten von Akkumulatorenplatten, zum Flicken von Güssen, zum Platinschmelzen, für Beleuchtungszwecke mit Zirkon 2c.

Beachtenswerte Vorzüge bietet der vom Ingenieur Dr. D. Schmidt, Zürich, konstruierte Apparat für elektrische Wasserzersehung, von dem Fig. 42 eine Abbildung gibt. Derselbe hat große Ähnlichkeit mit einer Filterpresse. Die einzelnen, doppelwandigen Elektroden sind hintereinander geschaltet.

Am Rande gummierte Asbesttücher dienen sowohl als Dichtungen, als auch als Trennungswände für die Gase. Da dieser Apparat stets ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist, welche durch die Gasentwicklung in Zirkulation gesetzt wird, so ist eine Ansammlung von Gasen in den Kammern und die Gefahr einer Mischung ausgeschlossen. Die Vorderseiten der Elektroden kommunizieren mit einem Kanal und die Rückseiten mit einem anderen, welche die Gase ableiten. Ein unterer gemeinsamer Kanal führt die Flüssigkeit zu.

Diese Anordnung eignet sich besonders für kleinere Betriebe; daher wird sie von verschiedenen Akkumulatorenfabriken zur Herstellung der Lötgase mit Vorteil benutzt.

Die elektrische Wasserzersehung ist nicht von einer hohen Ausbeute begleitet. Die Spannung an den Elektroden ist etwa 2·5 Volt, gegenüber 1·44 Volt, welche sich nach der Thomsonschen Regel theoretisch ergeben. Die Ampèrestundenausbeute ist fast 100% und man erhält in der Praxis für die aufgewendete Kilowattstunde 168 l Wasserstoff und 84 l Sauerstoff,*) was etwa 54% der theoretischen Ausbeute entspricht.

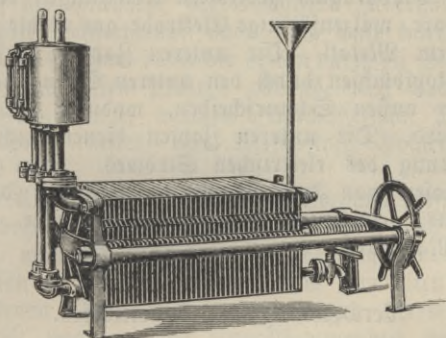
Was die Reinheit des Gases anbelangt, so enthält der Wasserstoff etwa 1% Sauerstoff und der Sauerstoff

*) Dieses stimmt mit dem Resultat überein, das man im Garutischen Apparate erzielte: Für 1 m³ Sauerstoff und 2 m³ Wasserstoff gebrauchte man 12·2 Kilowattstunden.

etwa 2% Wasserstoff, welche Verunreinigungen meistens unschädlich sind.

Sollen die Gase nicht sofort verwendet werden, so leitet man sie in Gasometer, um sie von hier aus durch Kompressoren in Stahlflaschen auf einen Druck von 120 bis 150 Atmosphären, vereinzelt sogar auf 200 Atmosphären zu verdichten und so versandfähig zu machen. Die Kompressoren sind mehrstufig und wegen der bei der Verdichtung der Gase auftretenden Wärmeentwicklung müssen dieselben mit Wasser gekühlt werden. Zur Schmierung der Kom-

Fig. 42.



pressionszylinder dürfen, wie schon früher erwähnt wurde, keine brennbaren Substanzen verwendet werden. Hierzu eignet sich nur Wasser oder konzentrierte Schwefelsäure.

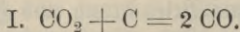
C. Westphal erfand ein Verfahren (D. R. P. 135615) zur Darstellung von gepreßtem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. Dasselbe besteht darin, daß er die durch Elektrolyse entstehenden Gase in gesonderte Behälter leitet und durch fortgesetztes Entwickeln von Gas durch den elektrischen Strom, während dessen die Elektroden behufs Vermeidung eines Polarisationsstromes, von sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit werden, in den verdichteten Zustand überführt.

Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat hat folgende Einrichtung. Der zylindrische Behälter, in welchem die Wasserzersetzung stattfindet, wird durch ein vertikales Rohrende aus nicht leitendem Material gebildet. Dasselbe ist der Länge nach durch ein Thondiaphragma in zwei Hälften geschieden und oben und unten durch zwei nichtleitende, mit Dichtungsringen versehene Stirnböden dicht verschlossen, welche mittels Schraubenbolzen gegen die Ränder des Zylinders gepreßt werden. Zwei Rohre im oberen Deckel führen die Gase in geschlossene windkesselartige Behälter und ein drittes Rohr führt aus einer Hochdruckleitung das Ersatzwasser in den Behälter. In jeder der durch das Diaphragma gebildeten Abteilungen befindet sich eine drehbare, walzenförmige Elektrode aus Kohle oder nicht oxydierbarem Metall. Die unteren Zapfen derselben sind mittels Stopfbüchsen durch den unteren Stirnboden geführt und haben außen Schnur scheiben, wodurch die Drehung bewirkt wird. Die unteren Zapfen dienen auch zur Zu- und Ableitung des elektrischen Stromes. Zum Entfernen der Gasblasen von den gedrehten Elektroden dienen Abstreifer aus gespannten Gummisch nüren oder auch aus anderem Material.

Verwendung des Sauerstoffes.

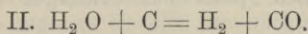
Die Verwendung des Sauerstoffes ist eine vielseitige. Zu technischen Zwecken kommt meistens nur der aus der flüssigen Luft gewonnene „technische Sauerstoff“ in Frage, weil er billig ist. Eine Anzahl von Verwendungsarten wurde früher bereits erwähnt; es soll hier nur noch auf einige Vorschläge des Prof. Hempel und auf die Bereitung des Drummondschen Lichtes näher eingegangen werden.

Wenn durch eine genügend starke Schicht glühender Kohle atmosphärische Luft geleitet wird, so verbrennt der Sauerstoff derselben anfangs den Kohlenstoff zu Kohlen säure. Auf dem weiteren Wege der heißen Gase durch den glühenden Koks entstehen aus 1 Molekül Kohlen säure durch Aufnahme von Kohlenstoff 2 Moleküle Kohlenoxydgas:



Das „Schwielgas“, welches in dieser Weise erhalten wird, besteht aus Stickstoff und Kohlenoxydgas. Letzteres ist brennbar, da es mit Sauerstoff sich wieder zu Kohlensäure verbindet.

Treibt man durch die glühende Kokschiicht Wasserdampf, so entsteht durch die chemische Vereinigung des Sauerstoffes vom Wasser mit Kohlenstoff ein Gemisch von zwei brennbaren Gasen, Wasserstoff und Kohlenoxydgas, das „Wassergas“.



Um die Glühhitze der Koksstücke zu erhalten, ist es nötig, neben Wasserdampf auch noch Luft durch dieselben zu führen. Es kommen dann die beiden durch die Gleichungen I und II angedeuteten Prozesse zur Geltung und das entstehende Gasgemenge, welches Halbwassergas, Dowsongas, genannt wird, besteht aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

In Amerika werden diese Wassergasprozesse zur Herstellung von Leuchtgas nach einer Anzahl von Verfahren verwertet, während in Europa das Leuchtgas noch aus den Steinkohlen in Chamottretorten nach dem alten Verfahren der trockenen Destillation ausschließlich gewonnen wird. Letzteres ist noch mit der Unvollkommenheit behaftet, daß bei der Übertragung der Wärme durch die dicken Wandungen der Retorten eine bedeutend größere Hitze angewendet werden muß, als der Prozeß an sich erfordert. Eine Folge davon ist ein unverhältnismäßig großer Aufwand an Brennmaterial und eine ganz unnötig starke Abnutzung der Apparate. Bei der Heizung von innen, welche als die vollkommenste anzusehen ist, ist man nicht auf geringe Dimensionen wie bei den Retorten beschränkt, und die Apparate selbst haben große Dauerhaftigkeit.

Bei dem gewöhnlichen Schwielgasprozeß, wie er zur Beheizung der großen Regenerativschmelzöfen ausgeführt wird und bei dem Luftwassergasprozeß, ist diese Forderung erfüllt. Leider haben diese Gase einen zu großen Stickstoff-

gehalt, wodurch sie zur Beleuchtung und Heizung in Städten weniger gut geeignet sind. Auch erfordert ihre Leitung Röhren von zu großem Querschnitt.

Da der „technische Sauerstoff“ sehr billig erzeugt werden kann, so würde es vorteilhaft sein, denselben statt der atmosphärischen Luft bei der Herstellung von Schwelgas und Dowsongas zu verwenden. Diese Gasgemische würden dadurch, daß ihr Gehalt an Stickstoff ganz bedeutend geringer ist, einen sehr großen Heizwert erhalten. Daher würden sie zur Erzeugung des Glühlichtes sehr geeignet sein und für diesen Zweck das Leuchtgas sehr gut ersetzen können.

Bei dem Bessemerprozeß wird bekanntlich durch das geschmolzene Roheisen atmosphärische Luft getrieben, um die aus Kohlenstoff, Silizium, Phosphor, Schwefel und Mangan bestehenden Verunreinigungen zu verbrennen und dadurch reines Flußeisen oder Gußstahl zu erzeugen. Die Verbrennungsprodukte Kohlenoxydgas, Kieselsäure, Phosphorsäure, Manganoxyd zc. werden teilweise von dem entweichenden Stickstoff fortgeführt und teilweise von der Schlacke aufgenommen.

Zu dieser Verarbeitung eignet sich nur das an solchen verunreinigenden Stoffen reiche graue Roheisen. Das weniger Silizium zc. enthaltende Weißeisen ist darum nicht geeignet, weil es für den Bessemerprozeß nicht genügend Brennstoff besitzt und wegen zu geringer Wärmeerzeugung beim Durchblasen der Luft nicht genügend dünnflüssig bleiben würde. Hempel ist nun der Meinung, daß das Weißeisen auch durch den Bessemerprozeß zu Flußeisen und Stahl verarbeitet werden könne, wenn statt der atmosphärischen Luft technischer Sauerstoff durchgetrieben würde, da die erzeugte Verbrennungstemperatur erheblich größer wird.

Auf die Vorschläge, den technischen Sauerstoff zu Heizzwecken und bei Gasmotoren zu verwenden, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Bei der Erzeugung des Drummondschen Lichtes ist die Ausführung im kleinen Maßstabe wesentlich anders als bei großen Beleuchtungsanlagen. Wenn zur Projektion oder

zu anderen Zwecken für kurze Zeit eine starke Beleuchtung erforderlich ist, so wird man wohl den in Stahlflaschen eingeschlossenen reinen Sauerstoff trotz des höheren Preises am besten und bequemsten verwenden können. Das zur Knallgasbildung dienende brennbare Gas wird in den meisten Fällen Leuchtgas sein. Wo solches nicht vorhanden ist, wird man in Stahlflaschen eingeschlossenes verdichtetes Leuchtgas oder Wasserstoffgas, nötigenfalls auch Äther oder Gasolin, sich verschaffen müssen. Die in Dewarschen Flaschen bezogene flüssige Luft müßte erst in genau abgemessenen Mengen in verschließbare, starke Behälter gebracht werden, woselbst sie expandieren und woraus sie mit der nötigen Spannung in den Brenner gelangen könnte.

Die Beleuchtungsanlagen, welche dieses Material verwenden wollen, werden den technischen Sauerstoff in Gasometern ansammeln und in bekannter Weise durch Rohrnetze den Verbrauchsstellen zuführen.

Es ist sehr wichtig, daß die Brenner richtig konstruiert sind. Es ist verwerflich, die beiden Gase vor der Entzündungsstelle in einem kleinen Behälter zu mischen, wie solcher in England der Brauch ist. In diesem Falle werden durch kleine Explosionen die Leuchtkörper leicht zer schlagen. Am besten bewährt sich der Sicherheitsbrenner, in dem die Gase direkt vor der Flamme erst zusammenströmen und sich mischen, wie es bei der durch Fig. 37 dargestellten Einrichtung der Fall ist.

Um ein gutes Vermischen der Gase zu erzielen, dürfte es sich empfehlen, das Sauerstoffmundstück verstellbar zu machen, damit durch Zurückschrauben desselben bald nach der Entzündung des Leuchtgases das Vermischen schon vor der Mündung des Brenners erfolgen kann. Auch in folgender Weise ist dasselbe zu erreichen. Die beiden horizontal nebeneinander liegenden, durch Hähne verschließbaren Zuleitungsrohre für Sauerstoff und Gas vereinigen sich am Ende. An dieser Stelle wird ein kurzes Mundstück aufgeschoben, in dessen engem Kanal die Gase sich mischen, bevor sie ausströmen. Zur Bildung der Knallgasflamme wird zuerst der Hahn für das Leuchtgas geöffnet und nachdem letzteres

entzündet ist, wird auch der Hahn des Sauerstoffrohres geöffnet, welches mit einem Druck von $\frac{1}{4}$ Atmosphären ausströmt.

Die Kalkplatte oder der Zirkonstift werden in einen verschiebbaren und drehbaren Eisenhalter festgeklemmt und in die richtige Entfernung und Lage vor die Brennermündung geschoben, damit durch die Knallgasflamme der helle Lichtkreis auf dem Glühkörper erzeugt wird. Die Kalkplatten haben den Mangel, daß sie an der Luft Wasser anziehen und zerfallen. Sie müssen daher immer in luftdicht verschlossenen Büchsen aufbewahrt werden. Das Zirkon ist an der Luft haltbar, doch ist das dem Sonnenlicht ähnliche Kalklicht für Beleuchtungszwecke sehr beliebt, da es für die Augen angenehm ist.

Für Mikrophotographie findet das Zirkonlicht vorzugsweise Verwendung; für kinematographische Vorstellungen, auch zu dem beliebten Serpentintanz, nimmt man lieber das Kalklicht.

Die deutsche Militärverwaltung verwendet das Kalklicht für die optische Telegraphie (Heliographie). Pictet will das Kalklicht, welches mit Wassergas und technischem Sauerstoff erzeugt ist, zur Beleuchtung von Städten verwenden.

Zu Heilzwecken hat der reine Sauerstoff schon seit Jahren Anwendung gefunden.

Der Sauerstoff ist die Lebensluft für die Menschen und für alle Geschöpfe, welche in der Luft atmen. Wird den Lungen dieses Gas nicht in der erforderlichen Menge zugeführt, so muß das Leben erlöschen. Bekanntlich wird das Venenblut, welches die durch die Lebensfunktionen verbrauchten und untauglich gewordenen Stoffe aufgenommen hat, vom Herzen durch die Lungen getrieben, woselbst die roten Blutkörperchen sich mit Sauerstoff beladen und auf ihren weiteren Wegen durch Oxydation jene Stoffe in solche Gase und lösliche Körper umwandeln, welche durch die Ausscheidungsorgane aus dem Organismus entfernt werden können.

Das gesunde Lebewesen vermag durch die Lungen, beziehungsweise Kiemen, stets genügende Mengen Sauerstoff

der Luft zu entnehmen und in sein Blut überzuführen. Für dasselbe hat der künstlich erzeugte konzentrierte Sauerstoff keinen besonderen Wert. Anders liegt die Sache bei dem kranken Individuum oder bei dem, welches in einer Luft atmen muß, in welcher der Sauerstoff nur in ungenügender Menge vorhanden ist oder in welcher sich giftige Gase befinden. In solchen Fällen können durch das Einatmen von reinem Sauerstoff für das Leben des betreffenden Wesens günstige Wirkungen erzielt werden.

Die Zuführung der sauerstoffreicheren Atmungsluft kann in zweierlei Weise bewirkt werden. Entweder bringt man den Kranken in einen von der atmosphärischen Luft abgeschlossenen Raum, in welchem Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherte Luft enthalten ist, oder man verwendet besondere Inhalationsvorrichtungen, durch welche der Sauerstoff unter Ausschluß der atmosphärischen Luft direkt den Atmungswegen zugeführt wird.

Das erstere Verfahren, welches wenig zur Anwendung gekommen ist, eignet sich am besten für Heilanstalten. Da man in der flüssigen Luft jetzt eine sehr billige, sauerstoffreiche Atmungsluft zur Verfügung hat, so dürfte zur Bekämpfung mancher Krankheiten, bei welchen durch mangelhafte Oxydation im Blute unlösliche und schwer auszuscheidende Stoffe sich gebildet haben, die Sauerstofftherapie sehr nützlich sein. Der Gedanke liegt sehr nahe, daß bei vielen chronischen Krankheiten die Krankheitsstoffe, welche im Körper sich abgelagert haben, durch kräftigere Oxydation zerstört und in solche Produkte umgewandelt werden können, welche die betreffenden Organe auszuschcheiden vermögen.

Bisher hat der Sauerstoff nur in besonderen Fällen zu Heilzwecken Anwendung gefunden und hat man sich dazu einfacher Inhalationsvorrichtungen bedient, welche in folgender Weise eingerichtet sind. An das Ventil einer Stahlflasche, welche etwa 1 m^3 durch 100 Atmosphären Druck auf 8 l verdichtetes Sauerstoffgas enthält, wird ein Druckreduzierventil angeschroben und mit diesem durch ein Gummirohr ein kugelförmiger Gummisack verbunden, der durch ein zweites verschließbares Rohr mit einer Gummimaske in

Verbindung gebracht werden kann. Nachdem der Sack mit dem Gase gut gefüllt ist, wird die Maske dem Patienten so vorgebunden, daß dieselben den Mund seitlich dichtschließend bedeckt. Nach geöffnetem Hähnen im Zuleitungsrohr kann der Patient nun durch den Mund Sauerstoff einatmen. Zum Ausatmen benutzt er in dieser Zeit die Nase. Nachdem der Gummisack erschöpft ist, kann er aus der Flasche leicht wieder mit Sauerstoff gefüllt werden.

Sehr günstige Wirkungen der Sauerstoffinhalation wurden in verschiedenen Fällen durch *Grosse* *) bei schwerster Dyspnoe infolge von Herzdegeneration erzielt. Bei mehreren derartigen Patienten wurde auf das Äußerste gestiegene Atemnot hierdurch in kurzer Zeit nicht nur gemildert, sondern vollkommen beseitigt. Auch gelang es mehrfach, das dem Erlahmen nahe Herz wieder zu beleben, bis andere Mittel ihre Wirkung entfalten konnten, so daß das Herz längere Zeit (Wochen und Monate) wieder suffizient arbeitete. Auch andere Ärzte wandten bei Dyspnoe und Cyanose die Sauerstoffinhalation mit den besten Erfolgen an.

Sehr zahlreich sind die Fälle, wo Menschen durch Einatmen von Kohlenoxydgas die Vergiftung ihres Blutes herbeigeführt haben. Auch durch Leuchtgasvergiftungen werden oft Menschenleben in Gefahr gebracht. Durch schnelle und rechtzeitige Anwendung der Sauerstoffinhalation können zahlreiche Heilungen erfolgen. Für die erste Hilfe bei derartigen Gasvergiftungen wird in Berlin auf jeder Feuerwache eine größere Menge Sauerstoff nebst den zugehörigen Inhalationsvorrichtungen vorrätig gehalten.

Bekanntlich hat das Kohlenoxydgas zu Hämoglobin eine viel größere chemische Verwandtschaft, als der Sauerstoff und vermag letzteren daraus zu verdrängen. Da das Kohlenoxydhämoglobin nicht mehr oxydierend mitwirken kann, so wird das Leben dadurch schnell zerstört. Durch Einatmen kleinerer Mengen dieses Gases werden Angstgefühl, Schwindel, heftige Kopfschmerzen und Ohnmachtsanfälle hervorgerufen;

*) Mediz. Korrespondenzblatt des Würt. ärztl. Landesvereines 1896.

größere Mengen führen zum Tode. Durch Sauerstoff wird das Kohlenoxyd im Blute bald in Kohlensäure, welche nicht diese giftige Eigenschaft hat, umgewandelt.

Durch schnelle Anwendung der Sauerstoffinhalation können die Verunglückten daher am Leben erhalten oder in leichteren Fällen schneller wieder von ihren Beschwerden befreit werden.

Vergiftungen anderer Art können bei rechtzeitiger Anwendung durch Sauerstoff unschädlich gemacht werden. So heilte Playfair*) eine Frau, welche 2g Morph. acet. in Lösung auf leeren Magen genommen hatte und die etwa 3 Stunden später schwer komaös aufgefunden worden war. Nachdem Magenauspülungen mit Kaliumpermanganat, Eingießen von Kaffee und Kognak, Injektionen von Äther, Strychnin und Atropin zc. versagt hatten, ließ derselbe bei fortgesetzter künstlicher Atmung 9 $\frac{1}{2}$ Stunden lang Sauerstoff inhalieren. Es trat dadurch leichte Besserung ein, welche aber sofort wieder verschwand, wenn die Inhalation beim Wechseln der Zylinder auch nur für wenige Minuten unterbrochen wurde. Nach Verbrauch von 80 Kubikfuß Sauerstoff kam das Bewußtsein wieder und die Verunglückte wurde wieder ganz hergestellt.

Um in Bergwerken Erstickungen zu verhüten, hat Gärtner einen Rettungsapparat (Pneumatophor) konstruiert, welcher aus einer Sauerstoffflasche, einem Atmungsbeutel, einer Nasenklemme und einem Laugenapparat zusammengesetzt ist. Durch Giersberg wurde derselbe in folgender Weise verbessert. Sein Rauchschutzgerät besteht im wesentlichen aus einem Beutel, der auf der Brust liegt und der durch eine Naht in zwei gasdichte Teile geschieden ist. Durch ein biegsames Rohr und ein hufeisenförmiges Mundstück wird Sauerstoff in die beiden Nasenlöcher geführt, wobei der Träger den Mund zum Sprechen frei behält. Da das ausgeatmete Gas noch 95% des ursprünglichen Sauerstoffes enthält, so kann es nochmals gebraucht werden, wenn es vorher von der aus den Lungen stammenden Kohlensäure

*) Münch. med. Wochenschr. d. Apoth. Ztg.

befreit worden ist. Dieses geschieht dadurch, daß das in die zweite Beutelabteilung hineingeatmete Gas auf dem Rückwege nach der ersten Abteilung durch eine Blechtrommel mit grobkörnigem Natronkalk geführt wird, woselbst die Kohlensäure, von dem letzteren Material vollständig gebunden, zurückbleibt. Der Sauerstoff macht also aus der einen Beutelabteilung durch Nase und Lungen nach der zweiten Abteilung und durch die Natronkalktrommel wieder zurück nach der ersten, unter Vermittlung von Rückschlagventilen, einen beständigen Kreislauf, auf dem er in den Lungen nach und nach verzehrt und in der Natronkalktrommel immer wieder von der Kohlensäure befreit wird.

Das Ozon.

Ozon ist eine besondere Modifikation des Sauerstoffes, in verdichteter Form. Seine Molekularformel ist O_3 und bei seiner Bildung verdichten sich 3 Raumteile Sauerstoff zu 2 Raumteilen Ozon. Wird dieses bis $300^{\circ} C.$ erhitzt, so werden aus 2 Raumteilen wieder 3 Raumteile gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Das Ozon, dessen Bildung aus Sauerstoff durch Einwirkung von elektrischen Funken schon 1785 Van Marum beobachtete, wurde 1840 durch Schönbein näher untersucht. Er fand, daß der Körper, den er wegen seines Geruches Ozon nannte, sehr kräftig oxydierend wirkt und aus Jodkalium Jod auszuscheiden vermag. Doch blieb ihm und anderen Forschern das Wesen des Ozons in Dunkel gehüllt, bis in neuerer Zeit Andrews*) nachwies, daß dieser Körper verdichteter Sauerstoff ist.

Ozon entsteht, wenn man durch eine mit Sauerstoffgas gefüllte Röhre elektrische Funken schlagen läßt. Die Menge des sich so bildenden Ozons ist nur gering; wenn man aber das entstandene durch Kaliumjodidlösung absorbieren läßt, so kann man durch fortgesetzte Einwirkung der elektrischen Funken nach und nach allen Sauerstoff in Ozon umwandeln.

Das Ozon ist ein farbloses Gas mit eigentümlichem, an verdünntes Chlor erinnernden Geruch. Wenn es eingeatmet wird, so zerstört es die Schleimhäute, bewirkt Entzündung derselben und verursacht Blutspeien.

*) Ann. Chem. Pharm. 97, 371.

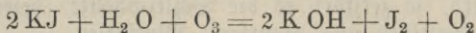
Infolge seiner kräftigen Oxydationswirkung zerstört es organische Stoffe und vernichtet die Bakterien und andere Organismen. Die Metalloide und die meisten Metalle werden durch Ozon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Quecksilber verliert in Berührung mit diesem Gase seinen Metallglanz.

Ozon löst sich etwas in Wasser, welches dadurch außer dem Geruch auch die oxydierende Eigenschaft erhält. (Ozonwasser.) In 1 l Wasser vermögen sich 4.5 cm^3 Ozon zu lösen. Gewisse ätherische Öle absorbieren es in größeren Mengen.

Durch einen Druck von 125 Atmosphären bei einer Temperatur von -180° C . kann Ozon zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichtet werden.

Ob Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd, einem normalen Bestandteil der atmosphärischen Luft, in dieser überall in geringen Mengen enthalten ist, konnte noch nicht festgestellt werden, da die dem ersteren zugeschriebenen Wirkungen, z. B. das Bleichen, auch vom Wasserstoffsuperoxyd herrühren können. Zweifellos wird durch die elektrischen Entladungen bei Gewittern und auch auf andere Weise ein Teil des Luftsaauerstoffes ozonisiert. Terpentinöl und andere ätherische Öle haben die Eigenschaft, im Sonnenlichte Sauerstoff zu absorbieren und in Ozon umzuwandeln. Wenn Phosphor langsam an der Luft oxydiert wird, so entsteht auch Ozon, welches durch den Geruch sich kenntlich macht. In fast allen Fällen, wo sich freier Sauerstoff bildet, oder wo er seine oxydierende Wirkung ausübt, z. B. bei Verbrennungsprozessen, entsteht auch etwas Ozon.

Um in der Luft oder im Sauerstoff Ozon nachzuweisen, verwendet man mit Jodkaliumstärkelösung getränktes Papier. Dasselbe wird durch Ozon blau gefärbt, indem durch ausgeschiedenes Jod eine Blaufärbung der Stärke hervorgerufen wird.



Nach der mehr oder weniger großen Intensität der Färbung kann der Ozongehalt ungefähr geschätzt werden.

Bei der Behandlung des Sauerstoffes mit elektrischen Funken wird immer nur ein Teil des Gases in Ozon umgewandelt. Bei den Apparaten, welche zum Ozonisieren benutzt werden, wird durch einen engen ringförmigen Raum Sauerstoff geleitet, während zwischen den Wänden, welche mit den Polen einer Induktionsspirale verbunden sind, die sogenannte stille Entladung durch eine Zwischenwand aus Glas vor sich geht. Auf diese Weise werden beträchtliche Mengen von Ozon gebildet.

Für die Erzeugung dieses Körpers im größeren Maße sind zahlreiche Apparate konstruiert worden, von denen sich der von Andreoli durch Einfachheit und Wirksamkeit auszeichnet. Derselbe basiert auf der bekannten Tatsache, daß beim Austritt hochgespannter Elektrizität aus einer großen Anzahl feiner Spitzen ein beträchtlicher Prozentsatz des atmosphärischen Sauerstoffes in Ozon verwandelt wird. Die von Andreoli eingerichteten Apparate bestehen aus einer großen Anzahl sägeartig gezahnter Aluminiumstreifen, die sich paarweise gegenüberstehen und von denen die einen Paares dem positiven, die anderen dem negativen Pole eines Induktionsapparates angeschlossen sind. Für den Quadratfuß (englischen) Elektrodenfläche braucht der Strom nur $\frac{4}{5}$ Watt zu betragen; es bilden sich dann pro Quadratfuß und Stunde 8 g reines Ozon. Die elektrische Pferdekraft liefert 30 bis 50 g.

Bei diesen Apparaten geht der Luftstrom direkt zwischen den Elektroden hindurch. Die Oxydation des Metalles ist unbedeutend und kann durch Firnißüberzug verhindert werden. Durch den Wegfall der bei anderen Apparaten benutzten Zwischenwände aus Glas wird die Erhitzung und dadurch die Zerstörung von Ozon verhindert. Die Herstellungskosten von 1 kg Ozon betragen etwa 3 Mark, wenn für die Pferdekraftstunde etwa 8 bis 9 Pfennige gerechnet werden.*)

*) Der Ozonisorator von Yarnold soll pro Pferdekraftstunde (9 Pfennig) 175 g Ozonluft liefern. 1 kg ozonisierte Luft mit $33\frac{1}{3}\%$ Ozon kostet 46 Pfennig.

Die Verwendung der ozonisierten Luft beruht hauptsächlich auf deren desinfizierender (keimtötender) beziehungsweise bleichender Wirkung.

Die keimtötende Kraft des Ozons fängt erst an, wenn es im Verhältnis von 1:1000 in der Luft enthalten ist. Da solche Luft Menschen nicht mehr zu atmen vermögen, so ist die ozonisierte Luft zum Desinfizieren der menschlichen Wohnungen nicht zu verwenden.

Sehr große Bedeutung aber hat das Ozon für die Reinigung des Trinkwassers und des Schmutzwassers der städtischen Anlagen von allen darin enthaltenen Bakterien und organischen Keimen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß Wasser von verschiedenen Verunreinigungsgraden von organischen Keimen befreit werden kann. Beispielsweise wurden 500 cm^3 Wasser mit 3002000 Keimen durch 3 bis 4 mg Ozon vollständig sterilisiert, wobei noch der größte Teil des letzteren unverbraucht blieb.

Zur Reinigung des Wassers im großen wurde zuerst (1899) auf dem Grundstück der Fabrik von Siemens & Halske in Charlottenburg ein Ozonwasserwerk errichtet. Das der Spree entnommene Wasser wurde durch Filtrieren von groben Schwimmstoffen befreit und oben in einen mit Steinstückchen gefüllten 4,5 m hohen Turm gepumpt. Dem auf der Steinfüllung fein zerteilt herunterrieselnden Wasser wurde von unten der Strom ozonisierter Luft entgegengeführt. Die kleine Versuchsanlage lieferte pro Stunde 3,5 bis 4 m^3 keimfreies Wasser bei einem Verbrauch von 1 bis 2 g Ozon.

In den letzten Jahren haben eine Reihe großer städtischer Wasserwerke die Wassersterilisation durch elektrisch ozonisierte Luft in ähnlichen Anlagen mit den besten Erfolgen zur Ausführung gebracht.

Zum Sterilisieren der Milch bei einer dem Gefrierpunkte nahen Temperatur wurde das Ozon in Vorschlag gebracht.

Die oxydierende Wirkung des Ozons ist für verschiedene Zwecke vorgeschlagen und verwendet worden, z. B. zur Bereitung des Sikkatives aus Leinöl, zum

Entfäulen des Alkoholes, zum Veredeln mancher Weine, zum Präparieren des Holzes für musikalische Instrumente 2c. 2c.

Zum Bleichen von Stärke, Gummiwaren, Leinen 2c. erwies sich das Ozon als sehr geeignet und vorteilhaft. Zum Bleichen von Garn und Geweben errichtete die Firma Siemens & Halske in Greifenberg in Schlesien eine große Ozonbleiche. Aus Stärke und stärkehaltigen Materialien wird durch Bleichen mit Ozon, welches hier allein anwendbar ist, eine außerordentlich geschätzte Ware erzeugt. Zum Bleichen ist das Ozon deshalb besonders gut geeignet, weil es keine ätzend und zerstörend wirkende, beziehungsweise einen üblen Geschmack verursachende Zersetzungsprodukte zurückläßt.

Der Wasserstoff.

Wasserstoff (H) oder Hydrogen ist ein chemisch einfacher gasförmiger Körper ohne Farbe und ohne Geruch. Er ist 14·435mal leichter als atmosphärische Luft und 1 l davon wiegt 0·089578 g bei 0° C. und unter einem Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule. Demnach wiegen 11·1636 l nur 1 g. Da Wasserstoff von allen Elementen das kleinste Atomgewicht hat und auch der leichteste aller bekannten Körper ist, so hat man sowohl sein Atomgewicht als auch sein Volumgewicht für Gase als Einheit angenommen.

In Wasser ist Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge, zu 0·0193 Raumteilen, löslich. Für den Absorptionskoeffizienten (c) stellte Bunsen für Temperaturen von 0° bis 25° C. folgende Gleichung auf:

$$c = 0\cdot91925 - 0\cdot000148 t + 0\cdot000001 t^2.$$

An der Luft ist Wasserstoff sehr leicht entzündlich; er verbrennt dabei mit nicht leuchtender bläulicher Flamme, indem sich durch die chemische Verbindung von 2 Molekülen mit 1 Molekül Sauerstoff Wasser (H_2O) bildet. Es werden hierbei aus 1 Teil des Gases 34462 Wärmeeinheiten frei, d. h. die durch Verbrennen von 1 Teil Wasserstoff mit Sauerstoff entwickelte Wärme vermag die Temperatur von 34462 Teilen Wasser von 0° auf 1° zu erhöhen. Die Entzündung des Gases erfolgt auch, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur auf Platinschwamm geleitet wird. Es ist schon früher unter Sauerstoff erwähnt worden, daß ein Gemisch dieses Gases mit Wasserstoff, das sogenannte Knallgas, nach der Entzündung mit explosionsartigem Knall verbrennt.

Wasserstoffgas hat die Eigenschaft, durch rotglühende Metalle, wie Eisen, Platin, Palladium etc., sowie auch bei gewöhnlicher Temperatur durch dünne Kautschukplatten zu diffundieren. Die rotglühenden Metalle haben die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbieren und mit demselben eine Art Legierung zu bilden, da der chemische Charakter des Wasserstoffes mit dem der Metalle große Ähnlichkeit hat. Aus dieser Erscheinung ist das Diffundieren durch dünne glühende Metallwände zu erklären.

Als besondere Luftart wurde Wasserstoff im Jahre 1766 zuerst von Cavendish entdeckt, obwohl bereits schon im 16. Jahrhundert durch Paracelsus beobachtet wurde, daß durch die Einwirkung von verdünnten Säuren auf manche Metalle sich ein brennbares Gas entwickle.

Im freien Zustande tritt das Wasserstoffgas auf der Erde nur selten und in geringen Mengen auf. Es ist in vulkanischen Gasen, in manchen Meteoriden und in Spuren in der atmosphärischen Luft enthalten und es bildet sich auch bei der Zersetzung vieler organischer Substanzen (z. B. Gärung). Durch Spektraluntersuchungen wurde festgestellt, daß die Sonne und andere Fixsterne mit dichten Wasserstoffatmosphären umhüllt sind. In Meteoreisen wurde Wasserstoff in größeren verdichteten Mengen gefunden, was dadurch zu erklären ist, daß der Meteorit einer Atmosphäre entstammte, worin Wasserstoffgas unter höherem Drucke enthalten war.

Das Spektrum des Wasserstoffes besteht aus vier hellen Linien, worunter eine rote und eine grünlichblaue besonders hervortreten.

Im gebundenen Zustande ist der Wasserstoff einer der beiden Bestandteile des Wassers; auch im Ammoniak, in Kohlenwasserstoffen und in zahlreichen in der Natur auftretenden Verbindungen ist Wasserstoff enthalten. Die kritische Temperatur des Wasserstoffgases liegt bei -234.5° C., sein kritischer Druck bei 20 Atmosphären und der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes bei -243° C. Die Verflüssigung ist nur dadurch zu bewirken, daß die Verdichtung bei einer Temperatur erfolgt, welche unterhalb der kritischen liegt. Die

Verflüssigung einer meßbaren Menge des Wasserstoffes wurde zuerst durch Dewar am 10. Mai 1898 in der Weise bewirkt, daß er durch stufenweise Abkühlung mittels verflüssigter Gase die Temperatur des Wasserstoffes auf -205° herunters brachte. Das soweit abgekühlte Gas ließ er unter einem Druck von 180 Atmosphären in ein doppelwandiges, innen und außen versilbertes Vakuumgefäß von eigenartiger Konstruktion, das sich in einem Raume befand, dessen Temperatur unter -200° gehalten wurde, ausströmen. Aus diesem Gefäß begann der Wasserstoff flüssig abzutropfen; er wurde in einem dritten eingeschlossenen und somit doppelt isolierten Gefäße aufgefangen und gesammelt. Er gewann so in 5 Minuten 20 cm^3 des flüssigen Wasserstoffes. Die Flüssigkeit, deren Meniskus eben so scharf und deutlich begrenzt war, wie es bei flüssiger Luft der Fall ist, erschien klar und farblos und zeigte kein Absorptionsspektrum.

Dewar ist nicht der erste, dem es gelang, Wasserstoff in die flüssige Form überzuführen. Schon im Jahre 1877 wurde bereits durch Cailletet und Pictet die Verflüssigung dieses Gases bewirkt. Ersterer erhielt bei der plötzlichen Entspannung des komprimierten Wasserstoffgases einen feinen Nebel, den er als flüssigen Wasserstoff deutete.

Pictet, welcher bei einer Temperatur von -140° das Gas auf 600 Atmosphären Druck gebracht hatte, erhielt bei der Entspannung einen stahlblauen undurchsichtigen Strahl des in die flüssige Form übergehenden Wasserstoffes.

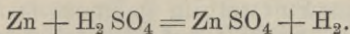
Olszewski, der die Pictetsche Annahme bezweifelte, beobachtete bei seinen eigenen Versuchen wiederholt einen Wasserstoffnebel. Die Flüssigkeit selbst zu erzeugen und zu sammeln, wurde zuerst durch Dewar ausgeführt, welcher in dem siedenden flüssigen Wasserstoff auch zuerst das Helium verflüssigte.

Um den fabrikmäßig erzeugten Wasserstoff aufbewahren und versenden zu können, wird er, wie der Sauerstoff, in Stahlzylinder mit einem Druck von 100 Atmosphären hineingepreßt und auf ein Hundertstel seines Volumens verdichtet.

Den Wasserstoff kann man nach verschiedenen Methoden erzeugen. In Laboratorien wird er gewöhnlich durch die

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink bereitet.

Man verdünnt Schwefelsäure mit 6 bis 8 Teilen Wasser und bringt metallisches Zink, am besten in kleineren Stücken oder Blechsnitzeln, in die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Es beginnt dann sofort die Gasentwicklung. Der Vorgang wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Das Zink wird unter Bildung von Zinksulfat (Zinkvitriol) aufgelöst, indem es in der Schwefelsäure an die Stelle von 2 Molekülen Wasserstoff tritt, welche in Gasform ausgeschieden werden. Der auf diese Weise erzeugte Wasserstoff ist stets durch gewisse Stoffe, welche im Zink oder in der Säure enthalten waren, verunreinigt. Gewöhnlich sind in dem so bereiteten Gase Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Oxide des Stickstoffes, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff enthalten.

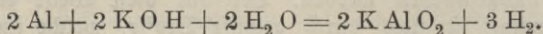
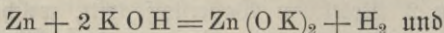
Die Herstellung des Wasserstoffes kann in der bekannten Gasentwicklungsflasche erfolgen, durch deren zweimal durchbohrten Stopfen das Trichterrohr zum Einfüllen der Säure und das rechtwinklig gebogene Glasrohr zum Fortleiten des Gases geführt sind. Die mitgerissene Säure wird in dem Wasser einer angeschlossenen Waschflasche zurückgehalten.

Um den Wasserstoff von den anderen Unreinigkeiten zu befreien, leitet man ihn durch zwei U-förmig gebogene Röhren von je 1 m Länge, welche mit Glasstücken gefüllt sind. In der ersten Röhre wird das Glas mit einer Bleinitratlösung befeuchtet, um den Schwefelwasserstoff auszuscheiden. In der zweiten Röhre wird in ähnlicher Weise durch eine Silbersulfatlösung das Gas von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff befreit. Durch drei andere Röhren gleicher Einrichtung, von denen je eine Kali oder mit Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke oder Chlorkalziumstücke enthält, wird die weitere Reinigung und Trocknung des Wasserstoffes bewirkt.

Wenn statt des Zinkes Eisen zur Bereitung von Wasserstoff benutzt wird, so ist dieser auch noch durch Kohlenwasserstoff verunreinigt, den man durch frische Holzkohle absorbieren lassen kann.

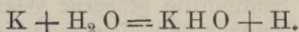
Sehr reinen Wasserstoff gewinnt man, wenn in folgender Weise verfahren wird. Magnesium wird in verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure aufgelöst. Da das zuerst entwickelte Gas die im Apparate und in der Flüssigkeit noch vorhandene Luft enthält, so benutzt man dasselbe nicht zu den Zwecken, welche reines Gas erfordern.

Zink und Aluminium werden auch unter Wasserstoffentwicklung in konzentrierter Kalil- oder Natronlauge gelöst:



Die Auflösung des Zinkes erfolgt in Gegenwart von Eisen viel schneller.

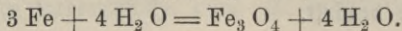
Die Alkalimetalle bewirken schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung des Wassers, indem sich in der Lösung das Hydroxyd des betreffenden Körpers unter Bindung des Sauerstoffes bildet, während der Wasserstoff als freies Gas abgeschieden wird.



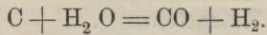
Beim Kalium erfolgt die Reaktion so heftig, daß infolge der starken Wärmeentwicklung das Metall schmilzt und der Wasserstoff sich an der Luft entzündet.

Bei dem Natrium geht die Zersetzung etwas weniger stürmisch vor sich. Es erfolgt die Entzündung des Gases nur dann, wenn das frei herumschwimmende geschmolzene Metallkügelchen an einer Stelle festgehalten wird.

Auch durch einige schwere Metalle, z. B. Eisen, wird das Wasser zerlegt, aber nur in der Rotglut. Wenn Wasserdampf durch eine glühende, innen mit Eisenspänen oder Eisendraht gefüllte Röhre geleitet wird, so wird das Eisen durch den Sauerstoff des Wassers in schwarzes Oxid verwandelt, während der Wasserstoff als freies Gas entweicht:



Wenn überhitzter Wasserdampf durch glühenden Kohlenstoff (Koks) getrieben wird, so bildet sich ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, das sogenannte Wassergas, indem der Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigt:



Das Wassergas kann für manche technische Zwecke den Wasserstoff ersetzen. Nach dem Karburieren, d. i. Beladen mit brennbaren kohlenstoffreichen flüchtigen Ölen, findet es zu Beleuchtungszwecken Verwendung. Bei der Erzeugung von Knallgas kann es das Leuchtgas oder den Wasserstoff ersetzen.

Die billigste Methode, den Wasserstoff im großen herzustellen, ist die elektrolytische, welche früher schon beim Sauerstoff beschrieben worden ist. Es soll hier nur noch eine Rentabilitätsberechnung einer Anlage nach dem System der Elektrizitätsgesellschaft vormals Schuckert & Co. in Hanau, welche durch Dr. R. Hammer Schmidt und Johann Heß veröffentlicht wurde,*) aufgenommen werden.

Es wird dabei Ätznatronlauge bei 60° C. elektrolysiert unter Benutzung unporöser Scheidewände. Jede einzelne Zelle bildet mit der Elektrode ein bequem aushebbares Ganzes. Die Apparate sind für eine normale Stromstärke von 200 Ampère 2·7 bis 2·8 Volt gebaut. Jedes Bad faßt 50 bis 60 l Ätznatronlauge. Die Temperatur wird durch die Stromwärme auf 60° erhalten.

Zur Erzeugung von 100 m³ Sauerstoff und 200 m³ Wasserstoff in 24 Stunden sind 60 Kilowatt oder rund 90 effektive Pferdestärken erforderlich. Die Kosten betragen:

I. Anlagekosten.

Dampfmaschinenanlage, betriebsfertig montiert	M. 25.000.—
Dynamo- und Bäderanlage	„ 48.000.—
Gebäudeanlage von zirka 240 qm	„ 12.000.—
	<hr/>
	M. 85.000.—

*) Chem. Ztg. 1898, 22, 123.

II. Tägliche Betriebskosten.

Kohlen für den Betrieb der Dampfmaschinen	. M.	54.—
Öl, Putz- und Schmiermaterial "	9.—
Arbeitslöhne "	18.—
Reparaturen und Erneuerungen "	6.—
Amortisation der Anlagekosten "	14.—
10prozentige Verzinsung der Anlage "	29.—
Demnach Gesamtkosten für 200 m ³ Wasserstoff		<hr/>
und 100 m ³ Sauerstoff	. M.	130.—

Für eine geringere Erzeugung kosten bei vorhandenen Baulichkeiten und im Anschlusse an eine bestehende Kraftanlage 1 m³ Sauerstoff nebst 2 m³ Wasserstoff:

22 Pferdekraftstunden, beispielsweise zu 4 Pfg.	. M.	0.88
Amortisation "	0.20
Reparaturen und Erneuerungen "	0.10
Wartung der Anlage zirka "	0.15
Kosten von 1 m ³ Sauerstoff und 2 m ³ Wasserstoff		<hr/>
zusammen	. M.	1.33
exklusive Verzinsung.		

Die elektrolytische Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff ist also wohlfeiler als der Ankauf der Gase im komprimierten Zustande.

Auch wenn es sich nur um die Erzeugung von Wasserstoff allein handelt, ist das elektrolytische Verfahren rentabel, da der elektrische Wasserstoff inklusive 10% Verzinsung der Anlagekosten 0.65 bis 0.80 Mark pro 11 m³ kostet, während die Kosten der chemischen Herstellung betragen:

3 kg Zink à 40 Pfg.	. M.	1.20
6 kg conc. Schwefelsäure à 15 Pfg. "	0.90
		<hr/>
	. M.	2.10

(ohne Arbeitslohn, Reparatur zc.).

Abzuziehen ist aber noch der Erlös für das als Nebenprodukt erhaltene Zinkvitriol.

Über den Schuckertschen Apparat wird noch bemerkt, daß er nur aus Eisen und Hartgummi konstruiert und

betriebsficher sei. Er erfordere außer dem täglichen Nachfüllen von Wasser, beziehungsweise mitgerissener Lauge, fast gar keine Wartung und Bedienung. Jede Elektrode und die dazu gehörige Vorrichtung zum Auffangen des Gases könne ohne Störung des Betriebes ausgewechselt werden.

Die Verwendung des Wasserstoffes zur Bereitung des Knallgases ist beim Sauerstoff bereits beschrieben worden. Das geringe spezifische Gewicht, welches 14mal geringer ist, als das der atmosphärischen Luft, macht den Wasserstoff zum geeignetsten Material zum Füllen der Luftballons. Wenn man mit diesem Gase Seifenblasen herstellt, so steigen diese mit großer Schnelligkeit in die Luft empor. Mit demselben gefüllte leichte Gummiballons erheben sich bis zu großen Höhen und entschwinden bald unseren Blicken. Sobald das Gewicht des Ballons zuzüglich dem des eingeschlossenen Gases leichter ist, als das Gewicht der verdrängten Luft, so muß jener in die Höhe steigen. Man kann nun aus leichten dichten Stoffen sehr umfangreiche Ballons anfertigen und mit Wasserstoff füllen. Ein solcher wurde im Jahre 1783 zuerst von dem Physiker Charles in Paris zur Luftschiffahrt (Aeronautik) verwendet. Er stieg mit demselben in wenigen Minuten 3000 m hoch und legte in 2 Stunden einen Weg von 5 Meilen zurück.

Der Erfinder des Luftschiffes ist der portugiesische Pater Bartolomeo Lourenco de Gusman in Lissabon, der mit einem mit heißer Luft gefüllten Ballon 200 Fuß hoch im Jahre 1709 aufstieg. Die Gebrüder Montgolfier, welche mit ihrem Montgolfière genannten Luftschiff eine Höhe von 800 m erreichen konnten, verwandten auch noch heiße Luft zum Füllen ihres Ballons.

Ein Luftschiff besteht aus zwei Hauptteilen, dem Ballon und dem daran hängenden Schiff, welches die Luftschiffer nebst Ballast und Instrumenten aufnimmt. Die anfangs kugelförmigen Ballons hat man in neuerer Zeit zylindrisch gestaltet und durch geeignete Vorrichtungen lenkbar zu machen versucht. Letzteres ist bei Windstille oder schwacher Luftbewegung auch zuerst den französischen Hauptleuten Renard und Krebs in Chalais-Meudon (1844) gelungen. Der Berliner

Wölfert (1897) und dessen Gehilfe verunglückten bei den Versuchen mit ihrem lenkbaren Luftschiffe, während der Österreicher Schwarz mit seinem Luftschiffe aus Aluminium, ferner General Graf Zeppelin (1900), Santos Dumont (1901) u. a. gewisse Erfolge erzielten. Ein lenkbares Luftschiff dieser Art zu bauen, welches auch den Stürmen widerstehen kann, dürfte wohl ein unlösbares Problem bleiben.

Zu militärischen Zwecken haben sich die Fesselballons als brauchbar erwiesen. Es wird dadurch ermöglicht, einen weiten Blick über das Gelände und die feindlichen Stellungen zu gewinnen. Im deutschen Heere ist das System Parseval-Siegelsfeld eingeführt. Bei diesem mit Wasserstoffgas gefüllten Drachenballon wird ein zylindrischer Körper mit kugelförmigen Endflächen verwendet, der dem Winde eine möglichst geringe Fläche darbietet. Um den Einfluß des Windes auf die äußere Form des Ballons unschädlich zu machen, ist im Innern desselben eine zweite kleine Ballonhülle, das sogenannte Ballonet angebracht. Dieselbe steht durch eine trichterförmige dem Winde zugewendete Öffnung mit der Außenluft in Verbindung. Durch den Winddruck wird das Ballonet aufgeblasen und auf den Ballon ein innerer Druck ausgeübt, der eine Formveränderung durch den Wind verhindert. Durch seitlich angebrachte Segel wird das Schlingern des Ballons verhindert. Ein wulstartiger beweglicher, auch mit Wasserstoff gefüllter Schlauch am hinteren Ende dient als Steuer.

Die Luftschifferabteilung in Berlin verbraucht große Mengen Wasserstoffgas, das sie im verdichteten Zustande in Stahlflaschen bezieht und immer vorrätig hält.

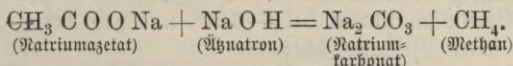
Kohlenwasserstoffgase.

Von den Kohlenwasserstoffen sollen hier nur solche gasförmige Körper erwähnt werden, welche in größeren Mengen zu technischen Zwecken Verwendung finden und welche in verdichteter Form hergestellt und verschickt werden. Solche sind die zu Leucht- oder Brennzwecken dienenden Kohlenwasserstoffgase der Methan- und Äthylenreihe, sowie das Äzethlen.

Das Methan.

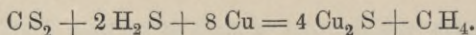
Das Methan (CH_4) ist ein farbloses und geruchloses Gas vom spezifischen Gewicht 0.559 (Luft = 1). Sein Molekulargewicht ist = 16. In Wasser ist es etwas löslich. Seine kritische Temperatur liegt bei -82° , sein kritischer Druck bei 55 Atmosphären. Bei unter -82° liegenden Temperaturgraden läßt es sich durch Komprimieren in eine Flüssigkeit umwandeln, welche unter gewöhnlichem Druck bei -164°C . siedet. Wenn es auf -185° abgekühlt wird, so geht es in den festen Zustand über.

Man kann das Methan durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit Äznatron oder Natronkalk herstellen:

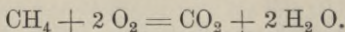


Man erhält so als Gas das Methan, während Natriumcarbonat im Rückstande bleibt.

Ein anderes Verfahren ist das folgende. Ein geeignetes Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf wird über glühendes Kupfer geleitet. Es bildet sich dann neben Schwefelkupfer das Methangas:



Wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, d. h. verwehen, so bildet sich Methan, welches man in diesem Falle Sumpfgas nennt. In den Kohlengruben dringt es aus den Erdspalten hervor und bringt als Grubengas (schlagende Wetter) den Bergmann oft in Lebensgefahr, indem es, mit atmosphärischer Luft gemischt, als Knallgas nach der Entzündung große, zerstörende und erstickende Wirkungen ausübt:



Das Methan entströmt in den Petroleumdistrikten bei Baku im Kaukasus, in Pensylvanien, an manchen Stellen in großen Mengen dem Erdboden und bildet daselbst eine große Feuergefahr. Stellenweise wird es zu Heizzwecken nutzbar gemacht.

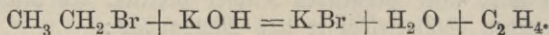
Neben Äthylen, Wasserstoff und Kohlenoxydgas u. a. ist Methan ein Hauptbestandteil der Leuchtgase.

Äthylen.

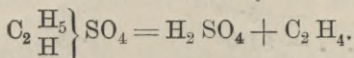
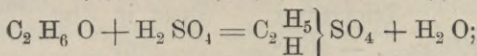
Das Äthylen, $\text{C}_2 \text{H}_4$, auch ölbildendes Gas genannt, bildet das Anfangsglied der Kohlenwasserstoffreihe, welche der Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ entspricht. Es ist ein farbloses gasförmiger Körper, welcher ein spezifisches Gewicht von 0.9784 (Luft = 1) und ein Molekulargewicht = 28 besitzt, in 8 Raumteilen Wasser und in $\frac{1}{2}$ Raumteil Alkohol und Äther löslich ist. Die kritische Temperatur des Äthylens liegt bei $+13^\circ \text{C}$., sein kritischer Druck beträgt 52 Atmosphären. Bei Temperaturen unter $+13^\circ \text{C}$. läßt sich das Gas durch Druck in eine Flüssigkeit umwandeln. Das flüssige Äthylen siedet unter Atmosphärendruck bei -102° und geht bei -169°C . in den festen Zustand über.

Künstlich kann das Äthylen nach folgenden Methoden erzeugt werden.

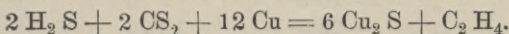
1. Wenn man eine alkoholische Kalilauge auf Äthylbromid einwirken läßt, so bildet sich Kaliumbromid und Äthylen:



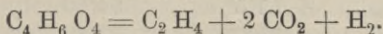
2. Durch Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure auf Alkohol bildet sich Wasser und Ätherschwefelsäure, welche letztere beim Erhitzen in Schwefelsäure und Äthylen zerfällt:



3. Das Äthylen bildet sich auch neben Methan, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet (siehe Methan):



4. Durch Elektrolyse wird die Bernsteinsäure in Äthylen, Kohlenäure und Wasserstoff zerlegt:



Das Äthylen ist auch ein Bestandteil der Leuchtgase.

Das Acetylen.

Das Acetylen, C_2H_2 , ist ein Glied der Kohlenwasserstoffreihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ und zwar das niedrigste derselben. Es ist ein farbloses Gas von 0.92spezifischem Gewicht und 26 Molekulargewicht und löst sich wenig im Wasser. Da die kritische Temperatur des Acetylens = $+37.05^\circ$ und der kritische Druck = 68.0 Atmosphären sind, so kann dieses Gas im verflüssigten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur in starken Behältern aufbewahrt werden.

Die Dampfspannungen des flüssigen Acetylens bei verschiedenen Temperaturen sind nach den Untersuchungen von Pictet die folgenden:

Temperatur	Druck in Atm.
1.6 ⁰	21.5
9.5 ⁰	27.0
14.1 ⁰	29.0
19.5 ⁰	33.5
27.6 ⁰	38.5
36.5 ⁰	48.0

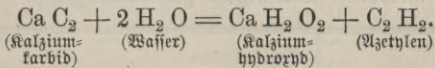
P. Billard gelangte bei der Untersuchung eines aus Kalziumkarbid hergestellten, nicht gereinigten Azetylens zu folgenden Resultaten:

	Temperatur	Druck in Atm.
Festes Azethlen	. — 90·0 ⁰	0·69
" "	. — 85·0 ⁰	1·00
Schmelzpunkt	. . — 81·0 ⁰	1·25
Flüssiges Azethlen	— 70·0 ⁰	2·22
" "	— 60·0 ⁰	3·55
" "	— 50·0 ⁰	5·30
" "	— 40·0 ⁰	7·70
" "	— 23·8 ⁰	13·20
" "	0 ⁰	26·05
" "	+ 5·8 ⁰	30·30
" "	+ 11·5 ⁰	34·80
" "	+ 15·0 ⁰	37·90
" "	+ 20·2 ⁰	42·80

Die Verflüssigung des durch Wöhler entdeckten Azetylens wurde im Jahre 1877 zuerst von L. Gailletet bewirkt. Da dieses Gas mit einem schönen, hell leuchtenden Lichte verbrennt, so wird es, nachdem man es billig und leicht aus dem Kalziumkarbid erzeugen kann, viel zu Beleuchtungszwecken verwendet. Der Gedanke lag nun sehr nahe, durch Verflüssigung diesen Leuchtkörper in eine Form zu bringen, in der er leicht verschickt und an beliebigen Stellen zur Lichterzeugung verwendet werden konnte. Eine Stahlflasche mit flüssigem Azethlen repräsentierte eine kleine, überall aufzustellende Gasanstalt. Leider stellte sich der Verwirklichung dieser schönen Idee ein Hindernis in den Weg, nämlich die Eigenschaft des flüssigen Azetylens, durch Erhitzen oder anderen unbekanntem Ursachen angeregt, sich unter ganz gewaltigen Explosionsercheinungen zu zersetzen und in die elementaren Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoffgas zu zerfallen. Diese explosibele Eigenschaft zeigt schon das nur wenig verdichtete Gas. Verschiedene schwere Unglücksfälle veranlaßten die Behörden, die Verwendung des verdichteten Azetylens zu untersagen.

Das Azethylen kann nach folgenden Methoden hergestellt werden. Wenn der elektrische Flammenbogen aus Kohlenelektroden in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erzeugt wird, so bildet sich das Azethylen unmittelbar aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch starkes Erhitzen mancher organischer Stoffe, wie Methan, Äthylen, Aldehyd u. a. kann das Azethylen erzeugt werden.

Am leichtesten ist es aus Kalziumkarbid durch Einwirkung von Wasser herzustellen. Bringt man das Karbid bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, so beginnt sofort die Zersetzung und eine lebhafte Entwicklung des Azethylen-gases:



Nach diesem Verfahren wird das Azethylen unverdichtet vielfach als Leuchtgas bereitet und verwendet. Das Kalziumkarbid, ein hervorragender technischer Artikel, wird durch den elektrischen Strom im elektrischen Ofen aus Kohle und Kalziumoxyd hergestellt.

Die Leuchtgase.

Bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, Holz, Torf, Braunkohlen, Harz, Fett, schweren Ölen aus Braunkohlenteer, Erdöl zc. bilden sich flüchtige Produkte, welche sich teilweise durch Abkühlung verdichten, wie Wasser und Teer, teilweise gasförmig bleiben. Letztere können nach ihrer Reinigung als Leuchtgase benutzt werden. Vorwiegend wird das aus den Steinkohlen gewonnene Gas zu diesem Zwecke verwendet. In den Gegenden, in welchen die Steinkohlen wegen der zu großen Entfernungen von den Gruben durch die Frachten zu teuer sind, werden die aus Erdöl oder Braunkohlenteer gewonnenen minderwertigen, schwer siedenden Öle in glühenden Retorten vergast. Das so gewonnene „Ölgas“ zeichnet sich durch größere Leuchtkraft aus.

Es ist hier nicht unsere Aufgabe, die Bereitung der Leuchtgase und die dazu benutzten Apparate und Einrichtungen ausführlich zu beschreiben. Wir setzen als bekannt

voraus, daß die zur Bereitung des Leuchtgases dienenden Materialien in Chamottretorten, welche in horizontaler Lage in Retortenöfen angeordnet sind, unter Luftabschluß erhitzt werden, um die flüchtigen Produkte von den verkohlten Rückständen (Koks) zu trennen. Nachdem durch Abkühlen und Waschen im Scrubber die kondensierbaren Stoffe (Teer) und sonstige Verunreinigungen abgeschieden und durch Kalk und Eisenvitriol Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Zyanammonium und Ammoniak zc. absorbiert worden sind, wird das gereinigte Leuchtgas unter großen Gasometerglocken gesammelt. Aus nachstehender Tabelle ist zu ersehen, wie die verschiedenen Leuchtgase zusammengesetzt sind:

	Kohlenwasserstoffgas		Kohlenoxydgas	Wasserstoff	Kohlensäure	Stickstoff
	schweres äthylen zc.	leichtes Methan				
Leuchtgas aus Steinkohlen	7·27	38·40	5·73	44·—	0·37	4·23
Leuchtgas aus Newcastlerkohlen	9·68	41·38	15·64	33·30	—	—
Leuchtgas aus Bogseadkohlen	24·50	58·38	6·58	10·54	—	—
Leuchtgas aus Holz	10·57	33·76	37·62	18·05	—	—
Leuchtgas aus Torf	9·52	42·65	20·33	27·50	—	—
Ölgas aus Petroleumrückständen . .	31·60	45·70	—	32·70	—	—

Die Leuchtgase werden zuweilen im verdichteten Zustande zu Beleuchtungszwecken verwendet. Am besten eignet sich hierzu das Ölgas, welches eine erheblich größere Leuchtkraft besitzt, als das Steinkohlengas. Jenes wird durch Kompressoren meistens auf ein Zehntel seines Volumens zusammengepreßt und in zylindrische Behälter aus Schmiedeeisen gedrückt, aus denen es an den Verbrauchsstellen in Folge seiner Spannung durch Rohre den Brennern zufließt. Am meisten findet das verdichtete Leuchtgas zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen Verwendung. Die Behälter mit dem

Komprimierten Gase werden außerhalb, meistens unterhalb, an die Wagen angehängt und mit den Leitungsrohren verbunden, welche das Gas den oben in den Abteilen angebrachten Lampen zuführen, nachdem die verschließenden Hähne geöffnet und die Flammen angezündet worden sind.

Das Verfahren von Hermann Blau.

In dem Leuchtgase ist die Leuchtkraft den schwereren Kohlenwasserstoffen der Methan- und Äthylenreihen (C_2H_6 , C_2H_8 , C_4H_{10} und C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8), von denen das Äthylen die Hauptmenge ausmacht, zuzuschreiben, während die übrigen Bestandteile, Methan, Wasserstoff, eventuell auch Kohlenoxyd, mit wenig leuchtender Flamme verbrennen. Da die kritischen Temperaturen jener Körper über dem Nullpunkte liegen (die des Äthylens bei $+13^\circ C.$), so ist eine Verflüssigung derselben leicht auszuführen, wenn die Verdichtung bis über den kritischen Druck, der beim Äthylen 52 Atmosphären beträgt, gebracht worden ist.

Wenn Ölgas in dieser Weise komprimiert und unter die kritische Temperatur der betreffenden Kohlenwasserstoffe abgekühlt wird, so muß eine Abscheidung derselben in flüssiger Form von den gasförmig bleibenden anderen Gasen erfolgen.

Hierauf begründet Blau sein Verfahren. Er erzeugt kein dauernd flüssig bleibendes Leuchtgas, da die kritischen Temperaturen der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe größtenteils unterhalb der mittleren Lufttemperatur liegen, sondern ein Gas mit sehr großer Leuchtkraft. Sein Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß durch einen besonders modifizierten Rektifikationsprozeß die Bestandteile des Ölgases, welche sehr tiefliegende kritische Temperaturen haben, wie Methan und Wasserstoff, von den übrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt und letztere nach ihrer Isolierung in Stahlflaschen unter einem Druck von etwa 40 Atmosphären abgefüllt werden, um so in den Handel gebracht zu werden. Der Verkaufspreis soll sich so stellen, daß 100 Hefnerkerzenstunden durch dieses Blausche Leuchtgas mit Berücksichtigung der Fracht mit einem Kostenaufwande von 6·3 Pf. erzeugt werden können. Zum Ver-

gleiche mit den Kosten der verschiedenartigen Beleuchtungsarten möge nachstehende Tabelle in Fischers Handbuch der chemischen Technologie dienen. Dieselben betragen für 100 Hefnerkerzenstunden

bei Petroleumflachbrenner . . .	13·2	Pf.
„ Petroleumrundbrenner . . .	7·3	„
„ Spiritusglühlicht	9·1	„
„ Gasglühlicht	4·5	„
„ elektrisches Glühlicht . . .	27·3	„
„ Azethlen	9 bis 16	„

Nach dem Gasglühlicht würde demnach das Blausche „Preßglühlicht“ die billigste Beleuchtung sein. Bei dem oben angenommenen Preise, bei der Bequemlichkeit seiner Handhabung und Schönheit seines Lichtes würde dasselbe berufen sein, überall da, wo eine den modernen Verhältnissen entsprechende Beleuchtungsart erwünscht ist, an Stelle des Petroleums, des Spiritusglühlichtes und des Azethylens zu treten und da, wo die größere Bequemlichkeit beim Öffnen und Schließen der Lichtquelle nicht absolut ausschlaggebend ist, infolge seines geringen Preises in seiner schönen Lichtfarbe auch das elektrische Glühlicht zu ersetzen.

Über dieses Leuchtmaterial wird noch folgendes mitgeteilt.*) Ermutigt durch das lebhafteste Interesse und die Unterstützung der Firma A. Kiedinger in Augsburg hat der Erfinder die Versuche in Angriff genommen. Die vorher schon zu Versuchszwecken montierte Gastrennungsapparatur wurde mit einer Ölgasanlage kombiniert. Die Versuche bewiesen bald die praktische Durchführbarkeit des Problems.

Auf diese Erfolge hin entschloß man sich, einen rationalen Ölgasofen zu errichten und die Gastrennungsapparatur, den gemachten Erfahrungen entsprechend, umzubauen. Die Anlage wurde im April 1893 von neuem in Betrieb genommen und zeigte sofort eine in jeder Beziehung bedeutend gesteigerte Leistungsfähigkeit. Vor allem konnte

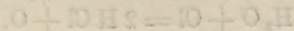
*) Zeitschrift f. d. ges. Kohlenf.-Ind. 1903. S. 337. „Augsb. Abendzeitung“.

das durch Vorhandensein einer größeren Teermenge (seine Verwendung in keiner Weise beeinträchtigend) gelblich gefärbte Gas den Flaschen im flüssigen Zustande entnommen werden. In ein Reagensglas gefüllt, brauste es, der Handwärme ausgesetzt, stark auf, ebenso beim Ausschütten auf eine Metallplatte oder auf Wasser; im letzteren Falle unter Hinterlassung einer Eiskruste. Der Geruch war brenzlich aromatisch. Die Konzentration betrug nunmehr bereits 537 statt 550 g pro 1 l Flascheninhalt bei einem Druck von 40 Atmosphären. Das spezifische Gewicht in Gasform wurde zu 1.26 (Luft = 1), das absolute Gewicht zu 1.63 bestimmt.

Alkoholhydrokarbongas.

Dieser Name wurde einem durch F. Pampe erfundenen Leuchtgase beigelegt, welches in folgender Weise erzeugt wird. Alkohol von 75 Volumenprozent und Petroleum (oder statt der letzteren zwischen 150 bis 200° C. siedende Braunkohlenöle) in geeigneten Mengen vermischt, werden verdampft und die Dämpfe in einer glühenden Retorte ohne Teerbildung vergast.

Das gewaschene Gas hat ein hohes spezifisches Gewicht, das zwischen 0.675 und 0.700 liegt und enthält bis über 21% schwere Kohlenwasserstoffe, welche ihm große Leucht- und Heizkraft verleihen. Andere Bestandteile sind noch 22 bis 23% CO, 26 bis 27% H, 26 bis 27% Methan, 0.5% CO₂ und 2 bis 3.2% N. Der Herstellungspreis beträgt 20 bis 21 Pf. pro 1 m³.



Das Chlor.

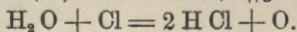
Das Chlor ist ein gelblichgrüner gasförmiger Körper von eigentümlichem Geruch. Er greift die Atmungsorgane sehr heftig an und zerstört dieselben bei längerer Einwirkung, Lungenblutungen hervorrufend. Das spezifische Gewicht dieses Gases beträgt 2.4502, das Molekulargewicht 35.46. 1 l desselben wiegt bei 0° C. und Normaldruck 3.17344 g.

In Wasser ist Chlorgas in ziemlich großen Mengen löslich, und zwar am reichlichsten bei +10° C., weniger bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Bei 100° ist die Löslichkeit gleich 0. Unter 10° vermindert sich die Löslichkeit, weil unter diesem Temperaturgrade die Bildung des Chlorhydrates beginnt. Für den Absorptionskoeffizienten des Chlores für Wasser ist für Temperaturen von 10 bis 41.5° folgende Gleichung aufgestellt:

$$c = 3.0361 - 0.046196 t + 0.0001107 t^2.$$

Nebenstehende Tabelle gibt die Raunteile Chlorgas an, welche bei 0° C. und Normaldruck von 1 Raunteil Wasser absorbiert werden.

Die zum Bleichen benutzte wässerige Chlorklösung, das Chlorwasser, welches eine grüngelbe Farbe hat, stellt man in der Weise her, daß man möglichst reines Chlorgas der Reihe nach durch mehrere Woulffsche Flaschen leitet, welche mit kühlem Wasser gefüllt sind. Das Chlorwasser hat den Geruch des Gases und bleicht wie dieses in kräftiger Weise organische Farbstoffe. An der Luft läßt es Chlor entweichen. Durch das Licht wird es zerlegt, indem in der Lösung Chlormwasserstoff entsteht und Sauerstoffgas sich ausscheidet:



Temperaturgrade	Raumteile des absorbierten Chlors	Temperaturgrade	Raumteile des absorbierten Chlors
10	2·5852	26	1·9099
11	2·5413	27	1·8695
12	2·4977	28	1·8295
13	2·4543	29	1·7895
14	2·4111	30	1·7499
15	2·3681	31	1·7104
16	2·3253	32	1·6712
17	2·2828	33	1·6322
18	2·2405	34	1·5934
19	2·1984	35	1·5550
20	2·1565	36	1·5166
21	2·1148	37	1·4785
22	2·0734	38	1·4406
23	2·0322	39	1·4029
24	1·9912	40	1·3656
25	1·9501		

Soll diese Zersetzung verhindert werden, so muß das Chlormasser im Dunkeln oder in schwarzen oder gelbbraunen Gefäßen aufbewahrt werden.

Bei 0° scheidet sich aus dem Chlormasser eine kristallinische Verbindung, das Chlorhydrat, $\text{Cl} + 5 \text{H}_2\text{O}$, aus, welche sich bei höherer Temperatur wieder zersetzt. Man kann die Kristalle dadurch, daß man sie in der Kälte zwischen Fließpapier bringt, trocken und rein erhalten. Durch Erwärmen zerfallen dieselben bald in Chlor und eine wässerige Lösung dieses Gases. In zugeschmolzenen Röhren bleibt die Verbindung bestehen und zersetzt sich durch Erwärmen auf 38° C. in zwei Schichten, von denen die untere aus flüssigem Chlor, die obere aus gesättigtem Chlormasser besteht.

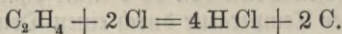
Das Chlor hat eine kritische Temperatur von + 146° C. und einen kritischen Druck von 93·5 Atmosphären. Es läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 6 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei — 33·6° C. siedet und bei — 102° C. in den festen Aggregatzustand übergeht.

Flüssiges Chlor ist in dickeren Schichten gelb mit einem Stich ins Orange. Rnietzsch (siehe Lieb. Ann. 259, 100) ermittelte die Dampfspannungen des flüssigen Chlores von -102° bis $+146^{\circ}$, sowie auch die spezifischen Gewichte und den mittleren Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen nach nebenstehender Tabelle.

Für 1 kg des flüssigen Chlores sind 316 l des gasförmigen Körpers, gemessen bei 0° und 760 mm Normaldruck, enthalten, von denen jedes Liter 3'17344 g wiegt.

Da das Chlor mit Sauerstoff sich nicht direkt verbindet, so ist es nicht brennbar. Es vermag aber mit Wasserstoff und allen Metallen chemische Verbindungen einzugehen. Wenn eine Wasserstoffflamme in ein mit Chlorgas gefülltes Glasgefäß getaucht wird, so brennt sie mit bläulicher Flamme fort.

Aus einem Gemisch von Wasserstoff und Chlor entsteht beim Tageslicht sehr bald Chlornwasserstoff. Wenn das bei Abschluß von Sonnenlicht bereitete Gasgemisch durch einen brennenden Körper entzündet wird, so erfolgt die chemische Vereinigung mit Feuererscheinung unter Bildung dicker Dämpfe von Chlornwasserstoff. Man stellt diesen Versuch in der Weise an, daß man zwei Zylinder, von denen der mit der Mündung nach unten gerichtete mit Wasserstoffgas, der mit der Mündung nach oben gerichtete mit Chlor gefüllt ist, aufeinander stellt, damit die Gase bei Abwesenheit von Sonnenlicht sich mischen. Bei der Entzündung schlägt die Flamme mit einem eigentümlichen Geräusch in die Gefäße, aus denen sich dicke Wolken des entstandenen Chlornwasserstoffes erheben. Auch mit dem in anderen Körpern enthaltenen Wasserstoff vermag das Chlor sich chemisch zu verbinden. Wenn ein aus 1 Raumteil Äthylengas und 2 Raumteilen Chlor möglichst schnell bereitetes Gasgemisch entzündet wird, so erfolgt die Reaktion mit dunkelroter Flamme unter Bildung von dunklen Rauchwolken, welche aus Chlornwasserstoff und fein zerteiltem Kohlenstoff bestehen:

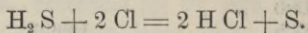


Wenn ein mit Terpentinöl getränktes Stück Fließpapier in Chlorgas getaucht wird, so erfolgt Entzündung

Temperatur- grade	Druck	Spez. Gewicht	Mittlerer Aus- dehnungscoefficient
— 102	fest		
— 88	37.5 $\frac{m}{m}$ Hg		
— 85	45.0 " "		
— 80	62.5 " "	1.6602	} 0.001409
— 75	88.0 " "	1.6490	
— 70	118 " "	1.6382	
— 65	159 " "	1.6273	
— 60	210 " "	1.6167	
— 55	275 " "	1.6055	
— 50	350 " "	1.5945	
— 45	445 " "	1.5830	
— 40	560 " "	1.5720	
— 35	705 " "	1.5589	
— 33.6	760 " "	1.5575	
— 30	1.20 Atm.	1.5485	
— 25	1.50 " "	1.5358	
— 20	1.84 " "	1.5230	
— 15	2.23 " "	1.5100	
— 10	2.63 " "	1.4965	
— 5	3.14 " "	1.4830	
± 0	3.66 " "	1.4690	
+ 5	4.25 " "	1.4548	
+ 10	4.95 " "	1.4405	
+ 15	5.75 " "	1.4273	
+ 20	6.62 " "	1.4118	
+ 25	7.63 " "	1.3984	
+ 30	8.75 " "	1.3815	
+ 35	9.45 " "	1.3683	
+ 40	11.50 " "	1.3510	
+ 50	14.70 " "	1.3170	
+ 60	18.60 " "	1.2830	
+ 70	23.00 " "	1.2430	
+ 80	28.40 " "	1.2000	
+ 90	34.50 " "		} 0.003460
+ 100	41.70 " "		
+ 110	50.80 " "		
+ 120	60.40 " "		
+ 130	71.60 " "		
+ 146	93.50 " frit. P.		

unter Bildung schwarzen Rauches, welcher auch aus Chlorwasserstoff und Kohlentheilchen besteht. Das Fortbrennen einer in Chlorgas getauchten Kerze unter Ausscheiden von schwarzen Dämpfen beruht auf ähnlichem Vorgange.

Wenn in Chlorgas Schwefelwasserstoff geleitet wird, so entsteht ebenfalls Chlorwasserstoff unter Ausscheiden von Schwefel in Form eines gelblichen Pulvers:



Die große chemische Verwandtschaft des Chlores zu den Metallen wird durch folgende Versuche veranschaulicht.

In Chlor gebrachte Blätter von unechtem Blattgold rufen eine Feuererscheinung hervor, indem sich das Kupfer mit dem Chlor zu Kupferchlorid vereinigt. In ein Gefäß mit Chlorgas gestreutes Antimonpulver verwandelt sich unter Bildung eines glänzenden Feuerregens in dichte weiße Dämpfe von Antimonchlorid. In feuchtem Chlorgase verbrennen Natrium und Kalium unter Bildung der Chloride.

Von den Nichtmetallen vermag auch Phosphor im Chlorgase sich selbst zu entzünden und mit nicht leuchtender Flamme zu Phosphorchlorid zu verbrennen.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, indem er Salzsäure auf Braunstein einwirken ließ. Dary zeigte 1810, daß das Chlor ein einfacher Körper sei und gab ihm nach seiner Farbe den Namen. Wegen seiner großen Verwandtschaft zu vielen Stoffen kommt das Chlor im freien Zustande in der Natur nicht vor. Es ist daselbst immer nur mit Metallen und zwar größtenteils mit Natrium zu Natriumchlorid (Kochsalz) verbunden.

Das Kochsalz bildet die Hauptmenge der festen Stoffe im Seewasser. In der Erdrinde bildet es als Steinjalz mächtige Lager in verschiedenen Gebirgsformationen. Auch im Quellwasser ist es immer enthalten. In geringeren Mengen treten die Chloride von Kalium, Magnesium, Blei, Eisen, Kupfer, Silber u. a. in der Natur auf.

Von den Verbindungen des Chlores mit anderen Stoffen gehört auch der Chlorwasserstoff (HCl) zu den zu verflüssigenden Gasen, daher möge eine Beschreibung desselben hier folgen.

Chlorwasserstoff, HCl , ist ein gasförmiger Körper von stechendem Geruch, dessen spezifisches Gewicht 1.25 beträgt. Es löst sich in reichlichen Mengen in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung nennt man Chlorwasserstoff- oder Salzsäure. Da die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffgases bei $+52.3^{\circ}\text{C}$. liegt und der kritische Druck 86 Atmosphären beträgt, *) so kann bei gewöhnlicher Temperatur das Gas durch Verdichten leicht verflüssigt werden. Doch muß es absolut trocken sein, weil bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Metall der Maschinen, Behälter und Ventile angegriffen würde. Der flüssige Chlorwasserstoff ist bisher kein Handelsartikel geworden. Für technische und sonstige Zwecke wird der Chlorwasserstoff nur in wässriger Lösung benutzt. Das Lösungsvermögen des Wassers für dieses Gas bei verschiedenen Temperaturen zeigt nachstehende Tabelle. Ein Gewichtsteil Wasser löst

Temperatur- grade	Chlorwasserstoff Gewichtsteile	Temperatur- grade	Chlorwasserstoff Gewichtsteile
0	0.825	32	0.665
4	0.804	36	0.649
8	0.783	40	0.633
12	0.762	44	0.618
16	0.742	48	0.603
20	0.721	52	0.589
24	0.700	56	0.575
28	0.682	60	0.561

Die Salzsäure, wie die wässrige Chlorwasserstofflösung allgemein genannt wird, ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft Chlorwasserstoffdämpfe entwickelt. Sie rötet Lackmuspapier und hat den Charakter einer starken Säure. Sie löst Metalloxyde und auch viele Metalle auf und bildet damit neben Wasser, beziehungsweise unter Ausscheidung von Wasserstoffgas, die Chloride der Metalle.

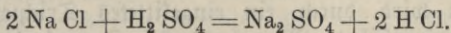
*) Flüssiger Chlorwasserstoff siedet bei -116°C .

Durch Abgabe ihres Wasserstoffes an den loser gebundenen Sauerstoff mancher Körper wird aus dem Chlornwasserstoff freies Chlorgas ausgeschieden.

Folgende Tabelle zeigt den Chlornwasserstoffgehalt der reinen Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 0° und bei 15° C.:

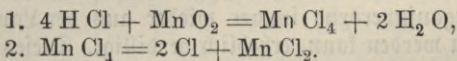
Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht	100 Teile Salzsäure enthalten H Cl	
		bei 0°	bei 15°
0	1.000	0.0	0.0
1	1.007	1.4	1.5
2	1.014	2.7	2.9
3	1.022	4.2	4.5
4	1.029	5.5	5.8
5	1.036	6.9	7.3
6	1.044	8.4	8.9
7	1.052	9.9	10.4
8	1.060	11.4	12.0
9	1.067	12.7	13.4
10	1.075	14.2	15.0
11	1.083	15.7	16.5
12	1.091	17.2	18.1
13	1.100	18.9	19.9
14	1.108	20.4	21.5
15	1.116	21.9	23.1
16	1.125	23.6	24.8
17	1.134	25.2	26.6
18	1.143	27.0	28.4
19	1.152	28.7	30.2
19.5	1.157	29.7	31.2
20	1.161	30.4	32.0
20.5	1.166	31.4	33.0
21	1.171	32.3	33.9
21.5	1.175	33.0	34.7
22	1.180	34.1	35.7
22.5	1.185	35.1	36.8
23	1.190	36.1	37.9
23.5	1.195	37.1	39.0
24	1.199	38.0	39.8
24.5	1.205	39.1	41.2
25	1.210	40.2	42.4
25.5	1.212	40.7	42.9

Die Salzsäure ist das Material, aus dem das Chlor in den meisten Fällen hergestellt wird. Sie selbst wird gewöhnlich aus dem Kochsalz (Na Cl) in der Weise gewonnen, daß dieser Körper bei genügender Hitze mit Schwefelsäure behandelt wird. Hierbei bildet sich Natriumsulfat, während Chlornwasserstoff gasförmig entweicht:



Durch Absorption des entwickelten Gases in Wasser gewinnt man die Salzsäure, welche nach dieser Bereitungsart ihren Namen erhalten hat.

Aus der Salzsäure wird Chlor in folgender Weise hergestellt. In einen Glaskolben bringt man zuerst Braunstein (Mangansuperoxyd) in kleinen Stücken. Nachdem der Kolben durch einen Gummistopfen verschlossen ist, welcher in bekannter Weise mit Fülltrichter und Leitungsröhr versehen wurde fügt man nach Bedarf Salzsäure hierzu und erwärmt gelinde. Es tritt dann eine regelmäßige Entwicklung von Chlorgas ein, das in einer angeschlossenen Waschflasche gereinigt und zu weiterer Verwendung in die betreffenden Behälter geleitet wird. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen, welche durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulicht werden.



Zuerst wird unter Wasserbildung der Sauerstoff des Braunsteines durch Chlor ersetzt. Das nicht beständige Mangantetrachlorid zerfällt in der Wärme in Dichlorid und freies Chlor.

Im Fabrikbetriebe verwendet man zur Chlorentwicklung nach dieser Methode größere Gefäße aus Steingut, in welchen der Braunstein sich in durchlöchernten Zylindern (Sieben) aus demselben Material befindet und welche in die Salzsäure eintauchen. Der Deckel wird mit einem Kitt aus Ton, Firnis und Teer gedichtet. Von den beiden Tubulaturen dient die eine zum Einfüllen der Salzsäure, die andere zum Fortleiten des Chlores. Die Erwärmung

der Gefäße wird dadurch bewirkt, daß in einem mit Blei ausgekleideten Kasten, in welchem mehrere Entwickler eingeschlossen sind, Dampf eingeführt wird. Die Manganlauge wird mittels Heber abgezogen. In ganz großen Betrieben werden als Entwickler Steintröge benutzt, in denen der Braunstein in Stücken auf Steinroste gebracht wird. Die Salzsäure wird durch ein eingekittetes Trichterrohr aus Steingut eingeführt. Mannlochdeckel, Dampfrohr, Gasrohr sind in passenden Öffnungen der Deckplatte dicht verkittet. Zum Ablassen der Lauge dient ein durch Zapfen verschließbares Loch am unteren Boden. Alle Teile des Apparates müssen aus Stein oder Steingut hergestellt sein. Die Steinplatten, aus denen der Trog zusammengesetzt ist, werden vorher in Teer gekocht.

Magnesiumchlorid wird durch überhitzten Wasserdampf in Salzsäure und Magnesiumoxyd zerlegt. Wenn eine Magnesiumchloridlösung von 44° Bé. mit Braunsteinpulver innig gemischt und bei 200 bis 300° C. mit Wasserdampf behandelt wird, so wird Chlorgas gebildet, während der Rückstand aus einem Gemisch von Chlormangan und Magnesiumoxyd besteht.

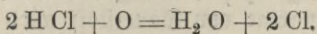
Die Herstellung von Chlor aus Salzsäure und Braunstein wird durch das Weldon'sche Verfahren, nach welchem das Mangansuperoxyd immer wieder aus der Lauge zurückgewonnen werden kann, erheblich verbilligt. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Manganchlorür zc. und etwas unzerlegte Salzsäure enthaltende Lauge zuerst mit Kalziumcarbonat (Kreide, Kalkstein) versetzt wird, bis die freie Säure neutralisiert und das Eisen als Eisenoxydhydrat ausgeschieden ist, daß ferner aus der vom Niederschlage getrennten klaren Lösung durch Kalkmilch das Mangan als Manganoxydulhydrat niedergeschlagen und durch den Sauerstoff durchgeblasener atmosphärischer Luft bei 50 bis 70° das Oxydul in Superoxyd umgewandelt wird. Die Ausführung des Verfahrens geht in folgender Weise vor sich:

Die Manganlauge von der Chlorbereitung wird in geeigneten Gefäßen gesammelt und durch gepulvertes Kalziumcarbonat neutralisiert. Durch weitere Einwirkung des Kalkes

bei fleißigem Umrühren wird auch in der Lösung enthaltenes Eisen als Oxydulhydrat ausgeschieden. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die klare Manganlauge abgezogen. Der Niederschlag kann durch Auslaugen oder mittels Filterpresse von der noch darin zurückgebliebenen Manganlösung, welche der übrigen hinzugefügt wird, getrennt werden. Aus der gesamten auf 55° erwärmten Lauge wird nun das Mangan als Niederschlag von Manganoxydulhydrat durch Kalkmilch vollkommen ausgeschieden, während der Kalk als Kalziumchlorid in Lösung geht. Man richtet es so ein, daß $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ mehr Kalk zugesetzt wird, als zum Ausscheiden des Mangans erforderlich ist.

In hohen zylindrischen Gefäßen wird die aus einer Chlorkalziumlösung mit einem Niederschlag aus Kalziumoxyd- und Manganoxydulhydrat bestehende Flüssigkeit mittels Wasserdampf auf 50 bis 70° erhitzt und in feinen Blasen zerteilt atmosphärische Luft von unten hindurchgetrieben. Durch den Sauerstoff der Luft wird Mangansuperoxyd oder eine Verbindung von manganigsaurem Kalk erzeugt. Nachdem die Chlorkalziumlauge in einem Reservoir von dem Bodensatz abgezogen worden ist, kann der letztere wieder zur Chlorbereitung aus Salzsäure verwendet werden.

Der Deaconprozeß zur Bereitung von Chlor beruht auf der Erscheinung, daß in einem Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft bei genügender Hitze, wenn dasselbe über glühende poröse Körper geleitet wird, Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, während Chlor frei wird:



Dieser von Orland zuerst (1847) beobachtete Prozeß wurde von Henry Deacon in Widnesß zur fabrikmäßigen Erzeugung von Chlor verwertet.

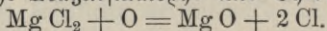
Als porösen Körper verwendet man Ziegelstücke, welche mit Kupfervitriollösung getränkt sind, weil durch das in der Hitze ausgeschiedene Kupferoxyd die Reaktion außerordentlich gefördert wird. Das Material wird in Röhren gefüllt und darin erhitzt, während das Gemenge von Chlormwasserstoff

und Luft hindurchgeleitet wird. Schon bei 204° C. beginnt die Reaktion und verläuft zwischen 273 bis 400° am lebhaftesten.

Es wird ein Gemenge von Chlor und Stickstoff erhalten. Wenn reineres Chlor gewonnen werden soll, so muß Sauerstoff statt Luft verwendet werden.

Bei der Ausführung dieses Verfahrens wird das in den Le Blanc-Sodafabriken aus den Zersetzungspfannen entweichende Chlornwasserstoffgas, welches genügend mit Luft gemischt ist, um es von Wasserdampf zu befreien, zuerst durch eine lange Rohrleitung, dann durch einen Scrubber geführt. In einem quadratischen Ofen wird nun das Gasgemenge beim Durchgange durch 24 vertikale Röhren auf 400° erhitzt und dann in einen aufrecht stehenden eisernen Zylinder geleitet, in dem sich ein durchbrochener zylindrischer Ring aus mit Kupferchloridlösung getränkten Ziegeln in einiger Entfernung von der äußeren Wand befindet. In den ringsförmigen Raum treten die Gase ein, durchdringen den Ziegelsteinring und gelangen in den inneren Raum, aus welchem sie in einen Kofsturm geführt werden. In diesem wird der noch 50% betragende Chlornwasserstoffrest durch herabrieselndes Wasser absorbiert.

Da das Magnesiumchlorid ein nicht genügend verwertbares Nebenprodukt der Ammoniak-Sodafabriken ist, so sei hier noch nachstehende Reaktion erwähnt. Wenn wasserfreies Magnesiumchlorid in Gegenwart von Luft erhitzt wird, so entsteht Magnesiumoxyd und Chlor:



Unter Aufnahme von Sauerstoff wird Chlor aus dem Magnesiumchlorid ausgeschieden. Das dabei entstehende Magnesiumoxyd ist ein leicht zu verwertendes Material.

Das flüssige Chlor findet zum Bleichen ausgedehnte Verwendung. Es wird in Stahlbehältern versandt, welche jährlich auf eine Druckfestigkeit von 50 Atmosphären amtlich geprüft werden müssen. Für 1 kg Füllung ist ein Gefäßraum von 0.9 l vorgeschrieben.

Stickoxydul.

Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes bildet das Stickoxydul, N_2O , auch Luft- oder Lachgas genannt, die unterste Stufe. Es wurde durch Priestley (1772) zuerst durch Einwirkung leicht oxydierbarer Körper, wie feuchte Eisenfeilspäne, Alkalisulfide oder schweflige Säure Salze, auf Stickoxyd (NO) dargestellt.

Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas, welches einen schwachen angenehmen Geruch und süßlichen Geschmack hat. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1.527, sein Molekulargewicht 44. In Wasser löst es sich ziemlich leicht. Bei Normaldruck werden durch 1 Raumteil Wasser absorbiert:

bei 0° C. . .	1.3052	Raumteile	Stickoxyd
„ 5° C. . .	1.0954	„	„
„ 10° C. . .	0.9196	„	„
„ 15° C. . .	0.7778	„	„
„ 20° C. . .	0.6700	„	„
„ 25° C. . .	0.5962	„	„

Der Absorptionskoeffizient für Wasser ist nach Carius der folgende:

$$C = 1.30521 - 0.045620 t + 0.0006843 t^2.$$

Der Alkohol besitzt für dieses Gas ein noch größeres Lösungsvermögen. Für denselben gilt der durch nachstehende Formel ausgedrückte Absorptionskoeffizient:

$$C = 4.17805 - 0.0698160 t + 0.0006090 t^2.$$

Das Stickoxydul, welches eine kritische Temperatur von 36° C. und einen kritischen Druck von 75 Atmosphären

hat, wurde zuerst von Faraday durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in einem knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohr in den flüssigen Zustand übergeführt. Das flüssige Stickoxydul, welches durch Verdichten auf 50 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden kann, siedet bei -87.9° C. und erstarrt bei -115° C. Sein spezifisches Gewicht beträgt

bei 0° C. . . .	0.895
„ 15° C. . . .	0.795
„ 30° C. . . .	0.600

Seine Dampffspannung ist

bei 0° C. =	36.1	Atmosphären
„ 15° C. =	49.8	„
„ 30° C. =	68.0	„

In 1 kg des flüssigen Stickoxyduls sind 500 l des bei 0° C. und Normaldruck von 760 mm Quecksilbersäule gemessenen Gases enthalten.*)

Das flüssige Stickoxydul hat, wie auch andere verflüssigte Gase, einen großen Ausdehnungskoeffizienten. Nach Andreef vergrößert sich ein Raumteil von 0° C. durch Erwärmen bis 20° C. auf 1.1202 Raumteile.

Wenn flüssiges Stickoxydul in einem offenen Gefäße verdampft, so sinkt die Temperatur auf -87.9 und kühlt sich die Flüssigkeit nach und nach bis -115° ab.

Durch beschleunigte Verdampfung, namentlich unter der Luftpumpe, erfolgt bald bei -115° Erstarrung. Dadurch, daß man einen starken Luftstrom durch flüssiges Stickoxydul treibt, bildet sich auch etwas von dem festen Körper. Wenn es aus einem Verstäubungsapparat durch kräftiges Blasen herausgetrieben wird, so erstarrt ein Teil davon zu einer dichten schneeartigen Masse.

Das Stickoxydul hat die Eigenschaft, in der Hitze an brennbare Körper Sauerstoff abzugeben. Bringt man einen

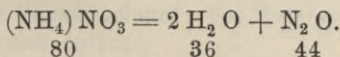
*) Die Stahlflaschen, in denen das flüssige Dachgas versandt wird, müssen in Zeiträumen von 3 Jahren amtlich auf 250 Atmosphären Wasserdruck geprüft werden. Der für 1 l Füllung erforderliche Gefäßraum soll 1.34 l, wie bei Kohlensäure, betragen.

glimmenden Holzspan in das Gas, so entzündet er sich darin. Eine glühende Holzkohle verbrennt im Stickoxydul sehr lebhaft und eine vorher bis zum Glühen erhitzte Uhrfeder verbrennt darin unter Funkensprühen. Kalium- und Natriummetall werden in dem Gase bei gelindem Erhitzen unter glänzender Feuererscheinung in Superoxyde und schließlich in salpetrigsaure Salze umgewandelt. Genügend stark erhitzter Schwefel verbrennt in Stickoxydul mit violetter Flamme. Sogar eine auf flüssigem Stickoxydul schwimmende glühende Kohle gerät in lebhafte Verbrennung.

Wenn das Gas eingeatmet wird, so übt es eine be- rauschende, erheiternde Wirkung aus. Diese Eigenschaft hat ihm den Namen Lustgas oder Lachgas verliehen. Es können $1\frac{1}{2}$ bis 2 Minuten lang 4 Raumteile Stickoxydul mit 1 Raumteil Sauerstoff gemischt ohne Störung des Bewußtseins und ohne Schaden eingeatmet werden. Da hierbei auch eine Gefühllosigkeit gegen Schmerz vorhanden ist, so wird das Lachgas bei Zahnoperationen und in der Chirurgie als Anästhetikum vielfach verwendet. Bei längerer Einwirkung entsteht Ohrensausen, Bewußtlosigkeit und schließlich wird durch Ersticken der Tod herbeigeführt. Wenn das bewußtlos gewordene Individuum schnell wieder reine Luft einatmen kann, so erholt es sich bald, ohne daß schädliche Nachwirkungen zurückbleiben.

Das Stickoxydul kann durch Auflösen von Zink in sehr verdünnter Salpetersäure dargestellt werden. Am leichtesten kann es aber aus dem Ammoniumnitrat durch Erhitzen erzeugt werden, und wird diese Methode auch ausschließlich zur fabrikmäßigen Herstellung dieses Körpers benutzt.

Das salpetersaure Ammoniak (Ammoniumnitrat) hat die Eigenschaft, beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser zu zerfallen:



Aus 100 kg des reinen Nitrats können auf diese Weise 27.500 l oder 55 kg Stickoxydulgas erhalten werden. Das Gewicht von 1 l des Gases beträgt 1.9745 g.

Um das Ammoniumnitrat vollständig zu trocknen, schmilzt man das Salz, bevor es in die Retorte gebracht wird. Das Erhitzen muß recht vorsichtig geschehen, damit die Gasentwicklung regelmäßig und nicht zu stürmisch verläuft. Auch darf die Hitze nicht zu hoch getrieben werden, weil sonst andere Zersetzungserzeugnisse, wie Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyd entstehen, welche das Stickoxydul verunreinigen.

Um das Gas zu reinigen, wird es nacheinander durch Lösungen von Äkznatron und Eisenvitriol geführt. Durch letztere wird das etwa vorhandene Stickoxyd und durch erstere Chlor absorbiert. Dieses entstammt dem Chlorammonium, mit dem das Nitrat häufig verunreinigt ist.

Ammoniak.

Das Ammoniak, NH_3 , ist ein gasförmiger Körper, welcher aus Stickstoff und Wasserstoff besteht. Es kommt in der Natur fast nur in Verbindung mit Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure und salpetriger Säure vor. Als Karbonat, Nitrit und Nitrat findet es sich in geringen Mengen in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen. Das Chlorid und Sulfat tritt in Lavaspalten tätiger Vulkane und in den Bor säure fumarolen Toscanas auf. Auch im Meer- und Flußwasser, in der Ackererde, im Steinsalz, Ton, Mergel und Eisenerz, in Pflanzen und Tieren und im Urin sind geringe Mengen von Ammoniaksalzen enthalten.

Das Ammoniumkarbonat wurde als „flüchtiges Laugesalz“ zuerst von Raymund Lull aus gefaultem Urin dargestellt. Das Ammoniumchlorid (Salmiak), welches schon Geber bekannt war, wurde früher aus Armenien (Sal armeniacum) nach Europa eingeführt, zum Teil kam es auch aus Ägypten, woselbst es aus dem Ruß von verbranntem Kamelmist gewonnen wurde. Der Name des in der Lybischen Wüste nahe bei dem Tempel des Jupiter Ammon gewonnenen Steinsalzes, Sal ammoniacum, wurde später auf das Ammoniumchlorid übertragen und es entstand so der Name Salmiak.

Das Ammoniak war ursprünglich nur als Salmiakgeist in wässriger Lösung bekannt; das Ammoniakgas wurde 1774 durch Priestley entdeckt.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas mit eigenartigem stechenden Geruch, welches rotes Lackmuspapier blau färbt. Seine kritische Temperatur liegt bei $+130^\circ \text{C}$. und sein kritischer Druck beträgt 115 Atmosphären. Bei

gewöhnlicher Temperatur ist es durch etwa 7 Atmosphären Druck in den flüssigen Zustand überzuführen. Das flüssige Ammoniak siedet bei -33.7° C. und erstarrt bei -75° zu einem festen Körper. Seine Dampfspannung beträgt

bei 0° C. . . .	4.2 Atmosphären
„ 15° C. . . .	7.1 „
„ 30° C. . . .	11.4 „

Das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniakess beträgt

bei 0° C. . . .	0.634
„ 15° C. . . .	0.614
„ 30° C. . . .	0.592

In 1 kg desselben sind 1313 l Gas von 0° und normalem Luftdruck enthalten.

Das spezifische Gewicht des Ammoniakgases beträgt 0.5960 (Luft = 1) und 1 l des letzteren wiegt 0.7707 g.

Unter starker Wärmeentwicklung wird das Ammoniakgas in reichlichen Mengen in Wasser gelöst. Die Lösung, der Salmiakgeist, riecht wie das Gas, schmeckt ätzend und reagiert stark alkalisch. Aus nachstehender Tabelle ist zu ersehen, welche Mengen des Gases sich bei verschiedenen Temperaturen im Wasser zu lösen vermögen:

Temperatur-Grade	1 Teil Wasser löst Ammoniakteile	Temperatur-Grade	1 Teil Wasser löst Ammoniakteile
0	0.875	30	0.403
2	0.833	32	0.382
4	0.792	34	0.362
6	0.751	36	0.343
8	0.713	38	0.324
10	0.679	40	0.307
12	0.645	42	0.290
14	0.612	44	0.275
16	0.582	46	0.259
18	0.554	48	0.244
20	0.526	50	0.229
22	0.499	52	0.214
24	0.474	54	0.200
26	0.449	56	0.180
28	0.426		

Die Löslichkeit in Wasser nimmt bei steigender Temperatur ab und ist bei der Siedehitze gleich 0. Sie entspricht bei gewöhnlicher Temperatur nicht dem Henry-Dalton'schen Gesetz. Nach Roscoe und Dittmar*) vermindert sich aber die Abweichung mit der Temperaturerhöhung und verschwindet bei 100°, aber nur bei einem Drucke, der größer als 1 Atmosphäre ist.

Den Gehalt des Salmiakgeistes bei verschiedenen spezifischen Gewichten an Ammoniak bei 14° C. zeigt nachstehende Tabelle:

Prozentgehalt von Ammoniak	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt von Ammoniak	Spezifisches Gewicht
1	0.9959	19	0.9283
2	0.9915	20	0.9251
3	0.9873	21	0.9221
4	0.9831	22	0.9191
5	0.9790	23	0.9162
6	0.9749	24	0.9133
7	0.9709	25	0.9106
8	0.9670	26	0.9078
9	0.9631	27	0.9052
10	0.9593	28	0.9026
11	0.9555	29	0.9001
12	0.9520	30	0.8976
13	0.9484	31	0.8953
14	0.9449	32	0.8929
15	0.9414	33	0.8907
16	0.9380	34	0.8885
17	0.9347	35	0.8864
18	0.9314	36	0.8844

Das spezifische Gewicht der Ammoniakflüssigkeit vermindert sich bei zunehmendem Ammoniakgehalt. Der Salmiakgeist hat starke basische Eigenschaften, wie die Alkalilaugen. Starke Säuren vermag er vollkommen zu neutralisieren. Der officinelle Salmiakgeist ist 10%ig und hat das spezi-

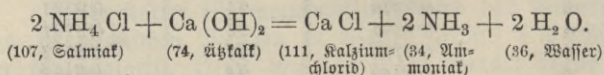
*) Ann. Chem. Pharm. 110, 140.

fische Gewicht 0.960; aber auch solcher von 0.920 spezifisches Gewicht mit 20% Ammoniak wird vorrätig gehalten. Lösungen mit einem spezifischen Gewichte von 0.880 lassen sich nur im Winter herstellen.

Ein Gemisch von Ammoniakgas und Sauerstoff verbrennt mit fahler Flamme, in dem sich Wasser, Salpetersäure und Stickstoff bilden. An der Luft läßt sich das Gas nicht entzünden.

Im Laboratorium wird das Ammoniak gewöhnlich aus Salmiak und Ätzkalk in folgender Weise hergestellt.

In einen Glaskolben füllt man ein Gemisch von gepulvertem Salmiak mit einer überschüssigen Menge staubförmig mit wenig Wasser gelöschten Kalkes, und zwar kann das Verhältnis von Salmiak zu Kalkpulver 1 : 1 betragen. Sobald die angefeuchtete Masse erhitzt wird, tritt die durch nachstehende Gleichung ausgedrückte Zersetzung ein :



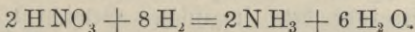
Der Kalk vereinigt sich mit dem Chlor zu Kalziumchlorid, welches in wässriger Lösung zurückbleibt, während das freigewordene Ammoniakgas entweicht. Dasselbe wird durch Ätzkalk oder Chlorkalzium von der Feuchtigkeit befreit. Um es aufzufangen, muß Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden.

Auch aus anderen Ammoniumsalzen kann das Ammoniak durch Ätzkalk abgetrieben werden, doch hat diese Methode für den Fabriksbetrieb keine Anwendung finden können, da die Herstellung aus dem Gaswasser immer noch die vorteilhafteste geblieben ist.

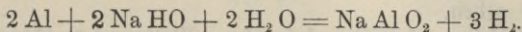
Mit Hilfe des elektrischen Stromes läßt sich das Ammoniak aus seinen elementaren Bestandteilen erzeugen. In einem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bildet sich dasselbe bei der dunkeln elektrischen Entladung oder auch beim Durchschlagen des elektrischen Funkens.

Wenn auf Salpetersäure oder salpetrige Säure oder deren Salze naszierender Wasserstoff in alkalischer Lösung

einwirkt, so entsteht durch Reduktion neben Wasser Ammoniakgas:



Die Wasserstoffentwicklung kann dadurch hervorgerufen werden, daß in die alkalische Lösung Zink oder Aluminium als Draht oder Blech gebracht wird:



In wissenschaftlicher Beziehung, namentlich für analytische Zwecke, ist diese Bildungsart interessant und wertvoll.

Für die fabrikmäßige Erzeugung des Ammoniaks ist das Gaswasser der Leuchtgasfabriken und der Kokereien das wichtigste Material.

Die Steinkohlen, aus welchen durch trockene Destillation das Leuchtgas neben Koksrückstand gewonnen wird, enthalten Stickstoff, welcher in Form von Ammoniak und Ammoniakverbindungen ausgetrieben wird. Diese werden durch Auflösen in den Kondensationswässern größtenteils aus dem Leuchtgase ausgeschieden. Das Gaswasser einer Gasfabrik, welche Ruhrkohlen verarbeitete, hatte in 1 l folgende Ammoniakverbindungen:

Unterschwefligsaures Ammonium	5.032 g
Schwefelammonium	6.222 g
Doppeltkohlen-saures Ammonium	2.450 g
Einfachkohlen-saures "	33.120 g
Schwefel-saures "	1.320 g
Chlorammonium	3.745 g
Gesamtammoniak	18.120 g

Auch Rhodan- und Ferrochyanammonium sind noch in geringen Mengen vorhanden.

Die Prüfung des Gaswassers wird durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder durch chemische Analyse bewirkt. Für ersteren Zweck dienen Aräometer nach Baumé, deren Skala nur 10 in Fünftel oder Zehntel geteilte Grade hat. Es findet auch das Fleichersche Densimeter Verwendung. Aus den Graden desselben kann das spezifische Gewicht ab-

gelesen werden, wenn man denselben, durch ein Komma getrennt, die Zahl 1 vorsetzt. Beispielsweise entsprechen 10 Densimetergrade dem spezifischen Gewicht 1.10 und 5° dem spezifischen Gewicht 1.05 (= 7° Bé.). Nach dem spezifischen Gewicht ist der Ammoniakgehalt annähernd zu schätzen. Man rechnet für 1° Bé. einen Ammoniakgehalt von 0.6 bis 0.7%. Sichere Resultate kann nur die chemische Analyse geben.

Dieselbe wird in folgender Weise ausgeführt. In einem Glaskölbchen werden 10 cm³ Gaswasser mit Natronlauge gemischt und der Destillation unterworfen. Das dabei ausgetriebene Ammoniakgas wird in 20 cm³ Normal säure geleitet und durch Titrieren mit Normalkalilösung das Ammoniak aus der Differenz bestimmt und berechnet.

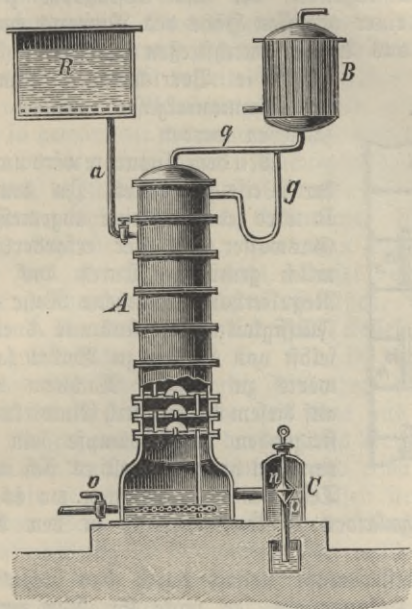
Aus allen Ammoniumverbindungen, welche im Gaswasser enthalten sind, kann das Ammoniak durch Kalk abgetrennt werden. Wenn das Gaswasser mit einer genügenden Menge Kalkhydrat versetzt und bis zum Sieden erhitzt wird, so tritt in die Verbindungen für das Ammonium das Kalzium ein, während das ausgeschiedene freie Ammoniakgas von den Wasserdämpfen fortgeführt wird. Leider wird durch den Kalk der Schwefel nicht vollständig gebunden, da das aus Schwefelammonium und Kalk entstandene Schwefelkalzium teilweise unter Bildung von Schwefelwasserstoff beim Sieden zerfällt wird.

Während früher aus dem Gaswasser durch Einleiten des Ammoniaks in Schwefelsäure zuerst das Sulfat erzeugt wurde und das gereinigte Salz zur Bereitung des Ammoniaks diente, stellt man jetzt durch Destillation des mit Kalkhydrat versetzten Gaswassers direkt das reine Ammoniakgas her. Der dazu benutzte Apparat wird durch Fig. 43 abgebildet.

Die Einrichtung entspricht im wesentlichen dem auch in Spiritusbrennereien benutzten Kolonnenapparat A mit Dephlegmator B. Ersterer besteht aus der Savalle'schen Säule, deren Einrichtung Fig. 44 veranschaulicht. In einem hohen zylindrischen Gefäße sind zahlreiche horizontale Becken angeordnet, welche die durch die Überlaufrohre a₁ a₂ a₃ u. z. geführte Flüssigkeit in gleich hohen Schichten aufnehmen und

kontinuierlich von oben nach unten rieseln lassen. Der von unten nach oben aufsteigende Dampf wird durch die Presskapseln b_1 b_2 b_3 . . . gezwungen, die Flüssigkeitsschichten auf den Becken zu durchdringen und zu durchkochen. Der Weg, den die Flüssigkeit herum machen muß, ist möglichst lang

Fig. 43.



und dadurch auch die Berührung mit dem Kohlendampf recht langdauernd.

Auf diese Weise beladet sich der von Kammer zu Kammer aufsteigende Dampf immer mehr mit Ammoniak, während die nach unten sich bewegende Flüssigkeit immer ärmer daran wird und bei ihrer Ankunft auf dem untersten Becken von Ammoniak ganz erschöpft ist.

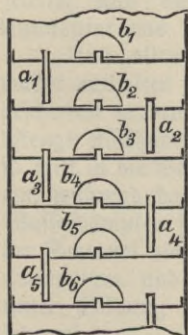
Der Dephlegmator B hat die Einrichtung eines gewöhnlichen Röhrenkühlers.

Der Abflußregeler C dient dazu, den Dampfdruck zu ermöglichen, der zur Überwindung der Widerstände beim Durchstreichen durch die Flüssigkeitsschichten an den Kapseln erforderlich ist.

Das Ausfließen des Abwassers wird durch einen Schwimmer n reguliert, der das Abflußrohr p verschließt und erst bei einer gewissen Höhe des Niveaus emporgehoben wird, damit das Wasser durchfließen kann.

Die Vorrichtungen zum Reinigen des Ammoniakgases werden später beschrieben werden.

Fig. 44.



Mit dem Apparate wird nun in folgender Weise gearbeitet. In dem Reservoir R wird jedesmal eine abgemessene Menge Gaswasser mit der erforderlichen Kalkmilch gemischt. Durch das mit einem Regulierhahn versehene Rohr a fließt die Flüssigkeit in die Kolonne A ein, um daselbst von Becken zu Becken langsam abwärts zu rieseln. Nachdem das Wasser auf diesem Wege durch Einwirkung der aufsteigenden Wasserdämpfe fein Ammoniak verloren hat, sammelt es sich im untersten Teil der Kolonne, von wo es mit Hilfe

des Abflußregulators C kontinuierlich in den Abflußkanal geführt wird.

Der Wasserdampf strömt durch das Regulierventil o unten in die Kolonne ein. In feine Strahlen zerteilt, steigt er zuerst in der siedend heißen Flüssigkeit empor, welche sich unten gesammelt hat. Dann steigt er durch die Stützen in der Mitte der Becken in der Weise langsam nach oben, daß er durch die Kapseln gezwungen wird, jedesmal die Flüssigkeitsschichten auf den Becken von unten nach oben zu durchdringen und zu durchkochen. Hierbei entzieht er dem Wasser unten in der Säule die letzten Spuren von Ammoniak und reichert sich auf dem weiteren Wege immer mehr mit diesem

Gas an, während umgekehrt das herabrieselnde Wasser auf dem Wege über die zahlreichen Becken seinen Ammoniakgehalt immer mehr verliert, um schließlich, ganz davon befreit, den Apparat zu verlassen.

Das Gemisch von Wasserdampf und Ammoniakgas entweicht durch das Rohr *m* nach dem Dephlegmator, welcher durch Wasser gekühlt wird. In den Röhren dieses Apparates wird der Wasserdampf durch das die Röhren umspülende Kühlwasser kondensiert. Das ammoniakhaltige Kondenswasser fließt durch das Sackrohr *g* oben in die Kolonne zurück. Das vom Wasserdampf befreite Ammoniakgas wird durch das Rohr *q* nach den Reinigungsapparaten geleitet.

Das so gewonnene Ammoniakgas ist noch mit Schwefelwasserstoff, Pyridin und anderen flüchtigen Teerkörpern verunreinigt. Um dasselbe von diesen Stoffen zu befreien, muß es nacheinander mit Kalkmilch, Eisenoxyd, Holzkohle und Natronlauge behandelt werden. Der dazu benutzte Apparat wird durch Fig. 45 veranschaulicht. Dieser besteht aus zwei miteinander verbundenen eisernen Gefäßen, deren untere Teile E_1 und E_2 liegende zylindrische Kessel sind, welche domartige zylindrische Aufsätze D_1 und D_2 haben. Letztere enthalten auf Siebböden ruhende Füllungen von Holzkohle. Der erste Kessel E_1 , in welchem das Gas aus *q* durch ein mit feinen Löchern versehenes horizontales Rohr eingetrieben wird, ist mit Kalkmilch und Eisenhydroxyd etwa halb gefüllt. Das durch die Flüssigkeit in feinen Blasen streichende Gas wird hier von Schwefelwasserstoff befreit. Nachdem dasselbe die Holzkohlenfüllung in D_1 passiert hat, welche mitgerissene Flüssigkeitsteile, sowie Teerbestandteile zurückhält, gelangt es in den Apparat E_2 , welcher konzentrierte Natronlauge enthält. Diese absorbiert die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Teerstoffen aus dem Gase, dessen Reinigung in der Holzkohlenfüllung in D_2 vollendet wird.

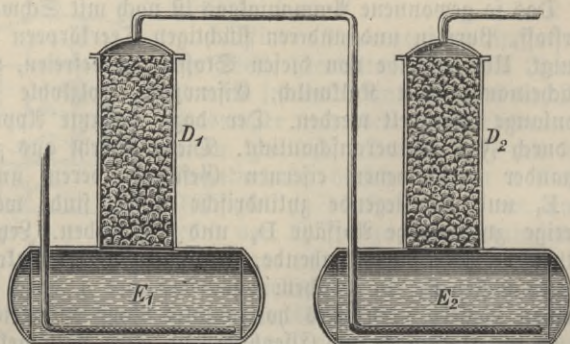
Das reine Ammoniakgas kann nun von dem Vorkompressor einer Verflüssigungsanlage kontinuierlich aufgenommen werden.

Das Verdichten des Gases behufs Verflüssigung erfolgt am besten zweistufig. Der Vorkompressor entnimmt das Gas

dem Gasometer und preßt es auf etwa 1 Atmosphäre. Der Hochdruckkompressor vollendet die Verdichtung auf 7 bis 8 Atmosphären, bei welchem Druck das Gas im Kondensator verflüssigt und in die verschlossenen Stahlflaschen gepreßt wird.

Diese Stahlbehälter müssen alle drei Jahre durch Wasserdruck auf 100 Atmosphären amtlich geprüft werden. Für 1 kg der Füllung ist ein Gefäßraum von 1.86 l erforderlich. Das infolge der geringeren Wandstärke nicht so große Gewicht der Flaschen gestattet es, diese so einzurichten, daß sie 50 kg und mehr flüssiges Ammoniak aufzunehmen vermögen.

Fig. 45.

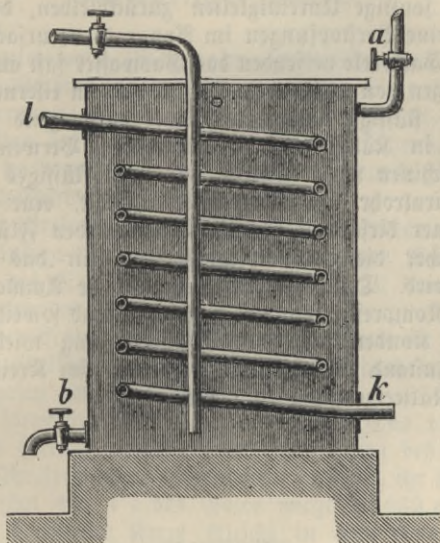


Wenn das Ammoniakgas zur Bereitung des Salmiakgeistes dienen soll, so wird es aus den Reinigungsapparaten in ein Sättigungsgefäß (siehe Fig. 46) geleitet, welches mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Dieses fließt durch a aus einem höherstehenden Behälter ein und wird nach der Sättigung durch b in die Gefäße abgelassen, welche zum Aufbewahren und Versenden dienen sollen. Da durch die Absorption Wärme entwickelt wird, so ist für genügende Abkühlung zu so sorgen, welche durch eine Kühlschlange k l mittels durchfließenden Wassers bewirkt wird. Da zum Schlusse nicht mehr alles Ammoniakgas absorbiert wird, so muß dieses noch in einen zweiten Absorber gleicher Einrichtung geführt werden, um

Verluste zu vermeiden. Bei der nächstfolgenden Operation ist der entleerte und mit frischem Wasser gefüllte Absorber der zweite, während das Gas in den Apparat geführt wird, welcher vorher das nicht absorbierte aufgenommen hatte.

Soll der Ammoniakapparat außer Betrieb gebracht werden, so wird zuerst der Zufluß des Gaswassers unter-

Fig. 46.



brochen. Den Dampf läßt man noch solange einströmen, bis aus der Kolonne, dem Dephlegmator und den Reinigungsapparaten alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Der ganze Apparat ist aus Guß- und Schmiedeeisen angefertigt. Die Sättigungsgefäße für Salmiakgeist sind zuweilen innen mit Blei ausgekleidet, obwohl solches nicht erforderlich ist.

Bei dem Betriebe ist folgendes zu beachten. Das Abwasser darf nicht mehr nach Ammoniak riechen und sein

Ammoniakgehalt soll nie mehr als 0.01% betragen. Für den Kalkzusatz, dessen Menge von dem Ammoniumgehalt des zu verarbeitenden Gaswassers abhängig ist, gilt die Regel, daß pro 1 m³ Gaswasser auf jedes Gewichtsprozent Ammoniak 18 kg guter gebrannter Kalk gebraucht werden. Der Kalk wird gelöscht und in eine dicke Milch umgewandelt. Der Behälter, in welchem das Gaswasser mit dem Kalk vermischt wird, ist mit einem Siebboden versehen, auf welchem Steinstücke und sonstige Unreinigkeiten zurückbleiben, damit durch dieselben keine Verstopfungen im Apparate verursacht werden.

Die Gaswerke versenden das Gaswasser fast ausschließlich in Tankwagen von 10 Tonnen Inhalt oder in eisernen Fässern.

Das flüssige Ammoniak findet vorwiegend zur Kälteerzeugung in Kälte- und Eismaschinen Verwendung. In diesen Maschinen wird dadurch, daß man flüssiges Ammoniak in ein Spiralarohr hinein expandieren läßt, eine starke Abkühlung einer diese Rohrschlange umspülenden Flüssigkeit bewirkt, welcher die Verdampfungswärme für das Ammoniak entzogen wird. Das gasförmig gewordene Ammoniak wird von einer Kompressionspumpe angesogen und soweit verdichtet, daß es im Kondensator durch Wasserkühlung wieder in den flüssigen Zustand zurückgeführt wird, um im Kreislauf aufs neue zur Kälteerzeugung zu dienen.

Schweflige Säure.

Schwefeldioxyd (SO_2) oder schweflige Säure ist eine gasförmige Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, welche beim Verbrennen des Schwefels sich stets bildet. Seit den ältesten Zeiten hat man diese stechend sauer riechenden Dämpfe beobachtet, doch wurde dieser Körper erst durch Priestley in reiner Beschaffenheit dargestellt (1775).

Beim Verbrennen des Schwefels in reinem Sauerstoff ist das Volumen der entstandenen schwefligen Säure genau gleich dem des Sauerstoffes, welcher sich mit dem Schwefel chemisch verbunden hat.

In der Natur tritt die schweflige Säure in den Gasen auf, welche Vulkanen entströmen. Sie ist auch in den Verbrennungsgasen der Steinkohlen enthalten.

Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas von stechend erstickendem Geruch, der sich beim Verbrennen des Schwefels entwickelt. Ihr spezifisches Gewicht ist 2.21126, ihr Molekulargewicht beträgt 64; 1 l des Gases wiegt 2.8689 g.

Eine brennende Kerze erlischt in dem Gase. Manche Metalle verbrennen jedoch, wenn sie in schwefliger Säure erhitzt werden, zu Thiosulfat, Sulfit und zum Teil auch zu Oxyd.

Die schweflige Säure löst sich in beträchtlichen Mengen im Wasser. Ein Raumteil des letzteren löst

bei 0° C. . . .	79.789	Raumteile des Gases
" 20° C. . . .	39.374	" " "
" 40° C. . . .	18.066	" " "

Die wässrige Lösung riecht und schmeckt wie das Gas selbst. In der bei 0° gesättigten Lösung scheidet sich in Kristallen

ein Hydrat aus, welches wahrscheinlich nach der Formel $H_2SO_3 + 14H_2O$ zusammengesetzt ist. Die Kristalle schmelzen bei $1-2^\circ$ ohne Gasentwicklung.

Die wasserfreie schweflige Säure, das Anhydrid, reagiert nicht sauer und wirkt auf Metalle nicht ätzend ein. In der Lösung zeigt der mit Wasser verbundene Körper H_2SO_3 den Charakter einer Säure. Diese ist zweibasisch, da die beiden Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können. Sie bildet daher zwei Reihen von Salzen, die sauren Sulfite (z. B. $KHSO_3$) und die normalen Sulfite (z. B. Na_2SO_3).

Der Gehalt der wässrigen Lösungen an schwefliger Säure bei verschiedenen spezifischen Gewichten ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Eine Lösung von	1.0028	spez. G.	enthält	0.5%	SO_2
" "	1.0056	" "	" "	1.0%	"
" "	1.0085	" "	" "	1.5%	"
" "	1.0113	" "	" "	2.0%	"
" "	(2° Bé.) 1.0141	" "	" "	2.5%	"
" "	1.0168	" "	" "	3.0%	"
" "	1.0194	" "	" "	3.5%	"
" "	(3° Bé.) 1.0221	" "	" "	4.0%	"
" "	1.0248	" "	" "	4.5%	"
" "	1.0275	" "	" "	5.0%	"
" "	(4° Bé.) 1.0302	" "	" "	5.5%	"
" "	1.0328	" "	" "	6.0%	"
" "	1.0353	" "	" "	6.5%	"
" "	(5° Bé.) 1.0377	" "	" "	7.0%	"
" "	1.0401	" "	" "	7.5%	"
" "	1.0426	" "	" "	8.0%	"
" "	(6° Bé.) 1.0450	" "	" "	8.5%	"
" "	1.0474	" "	" "	9.0%	"
" "	1.0497	" "	" "	9.5%	"
" "	(7° Bé.) 1.0521	" "	" "	10.0%	"

Alkohol besitzt für schweflige Säure ein noch größeres Lösungsvermögen als das Wasser. Glycerin löst ebenfalls große Mengen des Gases.

Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich die schweflige Säure durch einen geringen Druck von kaum 3 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei -10° C. unter Normaldruck siedet und bei -79° zu einem festen Körper erstarrt. Die kritische Temperatur dieses Gases beträgt 155.4° C. und sein kritischer Druck 78.9 Atmosphären.

Das spezifische Gewicht der flüssigen schwefligen Säure, welche in 1 kg 348 l Gas (gemessen bei 0° und Normaldruck) enthält, beträgt

bei 0° C.	1.435
„ 15° C.	1.396
„ 30° C.	1.356

Die Dampfspannung des flüssigen Körpers ist

bei 0° C. =	1.5 Atmosphären
„ 15° C. =	2.7 „
„ 30° C. =	4.5 „

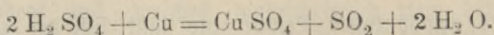
Da die Explosionsgefahr bei diesem verflüssigten Gase nur gering ist, so brauchen die zum Transport dienenden Stahlflaschen nur mit einem Wasserdruck von 30 Atmosphären amtlich geprüft werden. Dennoch soll man die Wandstärke mit Rücksicht auf die schnellere Abnutzung bei Gegenwart von Feuchtigkeitspuren nicht zu gering nehmen. Die amtliche Prüfung muß immer nach Jahresfrist wiederholt werden.

Der für 1 kg Füllung erforderliche Gefäßraum muß 0.8 l betragen. Die Gefäße fassen bis 100 kg der Flüssigkeit.

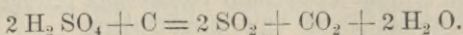
Für die Verflüssigung der schwefligen Säure, welche vorher immer sorgfältigst zu trocknen ist, genügt eine einstufige Kompressionsmaschine.

Schwefel, Phosphor, Jod und andere Stoffe werden von der flüssigen schwefligen Säure gelöst.

Zu Versuchszwecken stellt man in Laboratorien die schweflige Säure in folgender Weise her: In einem Glaskolben oder in einer Kochflasche erhitzt man konzentrierte Schwefelsäure und Kupferdreispäne. Es bildet sich dann in der Lösung Kupfersulfat, während schweflige Säure gasförmig entweicht:



Wenn konzentrierte Schwefelsäure mit Holzkohle erhitzt wird, so bildet sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlenensäure:



Für technische Zwecke wird die schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel und durch Rösten von Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende u. erzeugt. Sie ist hier stets mit den Bestandteilen der Luft, der Hauptmenge nach mit Stickstoff verunreinigt. Aus solchem Gasgemenge wird in Bleikammern durch Oxydation der schwefligen Säure die Schwefelsäure gewonnen.

Wenn man die reine schweflige Säure aus den Verbrennungs-, beziehungsweise Röstgasen, abscheiden will, so kann das durch Auflösen in Wasser geschehen.

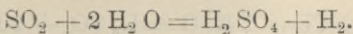
Die Gase werden, nachdem sie durch Waschen mit heißem Wasser vom Flugstaube befreit sind, von unten durch hohe Koksstürme geführt, in denen möglichst kühles Wasser herunterrieselt. Es bildet sich so eine Lösung, welche wenigstens 40 Raumteile des Gases enthält. Um aus dieser die schweflige Säure zu gewinnen, muß die Flüssigkeit durch ein Vakuum geführt werden, aus welchem eine Vakuumpumpe das verdünnte Gas kontinuierlich absaugt. Der hierzu dienende Apparat hat am besten die Einrichtung der in Fig. 47 gegebenen Abbildung. Das Vakuumgefäß hat, auf dem Siebboden *s* ruhend, eine Füllung von Koksstücken, auf denen das durch die Brause *b* eingespritzte Wasser herunterrieselt. Das Rohr *r* ist das Saugrohr der Vakuumpumpe, *p* das Saugrohr einer Wasserpumpe, welche das entgaste Wasser kontinuierlich absaugt. Durch den Hahn *h* wird das Einströmen des SO_2 -haltigen Wassers so reguliert, daß immer die durch die Vakuumpumpe erzeugte Leere erhalten bleibt. Das mit Behemenz eingesogene Wasser wird durch die Brause auf der Koksfüllung verteilt und läßt beim Herabrieseln über die rauhen Flächen das Gas entweichen, welches beständig von der Vakuumpumpe fortgesogen wird. Das entgaste Wasser

muß in derselben Menge, wie es durch *b* einströmt, durch *p* abgesogen werden. Mit Hilfe eines Schwimmers läßt sich die Wasserpumpe genau regulieren, damit der Wasserstand im Apparate immer konstant bleibt.

Das Vakuumgefäß muß aus solchem Material hergestellt werden, welches von der schwefligen Säure nicht zerstört wird. Am besten würde sich wohl verbleites Eisenblech dazu eignen.

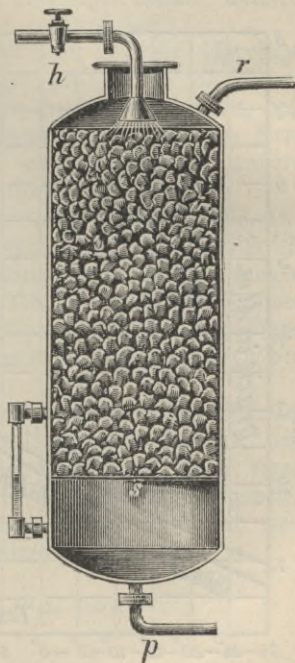
Das verdünnte Gas wird durch die Vakuumpumpe sogleich etwas komprimiert und entweder unter eine Gasometerglocke befördert oder, nachdem es durch festes Chlorkalzium mehrmals nacheinander gut getrocknet worden ist, dem Kompressor zugeführt, der es bis auf 3 Atmosphären verdichtet und die durch Abkühlen verflüssigte schweflige Säure in die Stahlflaschen preßt.

Die schweflige Säure hat die Eigenschaft, die meisten organischen Farbstoffe zu bleichen. Sie wirkt hierbei in der Weise, daß sie durch Wasserzersetzung Wasserstoff frei macht, welcher mit den Farbstoffen sich zu farblosen Verbindungen vereinigt, indem sie selbst durch den Sauerstoff des Wassers zu Schwefelsäure oxydiert wird:



Man benutzt die schweflige Säure im großen zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh, Federn, Badeschwämmen, Darmseiten, Korbweiden zc. Die angefeuchteten Stoffe werden

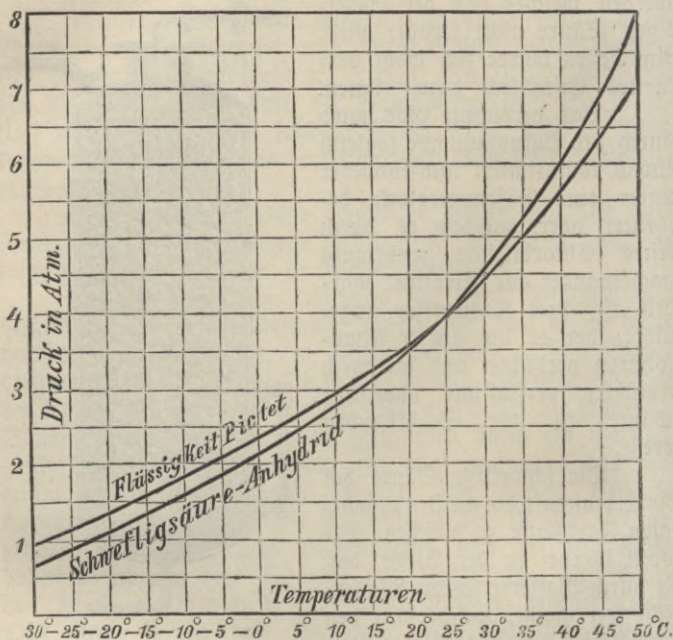
Fig. 47.



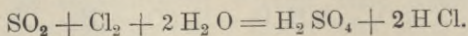
in Bleichkammern aufgehängt oder ausgebreitet, in welche das Gas eingeführt wird.

In den Papierfabriken dient die schweflige Säure als Antichlor, um das in dem gebleichten Papierzeug noch ent-

Fig. 48.



haltene Chlor unschädlich zu machen. Hierbei findet der durch folgende Gleichung ausgedrückte Vorgang statt:



Als kräftiges Antiseptikum verhindert die schweflige Säure die Gärung und Fäulnis, indem es die Gärungserreger und Bakterien vernichtet. Es wird deshalb zum

Schwefeln des Weines und der Fässer und zum Konservieren von eingemachten Früchten, Hopfen zc. verwendet.

Von flüssiger schwefliger Säure werden jährlich mehr als 4 Millionen Kilogramm in den Handel gebracht. Außer zu den oben erwähnten Zwecken dient dieser Körper zur Kälteerzeugung. Pictet benutzte in den Kältemaschinen ein Gemisch von flüssiger Kohle und schwefliger Säure, welches den Namen „Pictetsche Flüssigkeit“ erhalten hat.

Wenn er Kohlenensäure verflüssigte und ihr schweflige Säure in verschiedenen Verhältnissen zuführte, so sah er den Druck der Kohlenensäure unter solchen Bedingungen fallen, daß für bestimmte Verhältnisse der schwefligen Säure der Verflüssigungsdruck unter denjenigen sank, welcher der wasserfreien schwefligen Säure allein entspricht.

Aus der nebenstehenden Kurventafel *) Pictets (Fig. 48) ergibt sich, daß die Kurve der Dampfspannungen der „Flüssigkeit Pictet“ zwischen 27° und 28° C. diejenige der Dampfspannungen der reinen schwefligen Säure schneidet. Bei niedrigen Temperaturen ist die Kurve für die Dampfspannungen der schwefligen Säure unter, bei höheren Temperaturen über derjenigen der „Flüssigkeit Pictet“.

Bei den Kältemaschinen bietet demnach dieses Gemisch von Kohlenensäure und schwefliger Säure den Vorteil, daß die Wiederverflüssigung der expandierten Gase durch einen niedrigeren Druck erfolgen kann, der dem Verflüssigungsdruck der schwefligen Säure (3 Atmosphären) sehr nahe und weit unter dem der Kohlenensäure (52 Atmosphären) liegt.

*) Zeitschrift f. kompr. u. flüss. Gase 1897, 47.

Die Kohlenäure.

Geschichtliches über Kohlenäure und Kohlenäure- industrie.

Die Kohlenäure, eine gasförmige Substanz mit mancherlei nützlichen Eigenschaften, hat zwar, in geringeren Mengen künstlich erzeugt, seit längerer Zeit zur Bereitung von moussirenden Getränken und zu mancherlei chemischen Zwecken gedient, aber erst in neuester Zeit eine ausgedehntere Anwendung gefunden. Seitdem man gelernt hat, diesen Körper in eine konzentrierte flüssige Form zu bringen, ist derselbe ein bedeutender Handelsartikel geworden, zwecks dessen Erzeugung eine mit großen Kapitalien arbeitende Industrie im Laufe von kaum zwei Jahrzehnten entstanden ist.

Obwohl die chemische Industrie sich erst seit kurzer Zeit mit der Kohlenäure beschäftigt, so ist diese den Gelehrten doch schon länger bekannt. Sie wurde zuerst durch van Helmont (geb. 1577 in Brüssel) als Bestandteil der atmosphärischen Luft nachgewiesen, ihre Eigenschaften beschrieben und als „gas sylvestre“ benannt. Auch verstand er es bereits, diese Luftart in der Weise herzustellen, daß er mineralische Säuren auf Alkali- oder Erdkarbonate einwirken ließ. Er stellte auch fest, daß beim Verbrennen von Kohlen sowie durch den Fäulnis- und Gärungsprozeß dasselbe Gas sich bilde, daß es im Mineralwasser von Spaa enthalten sei und an verschiedenen Orten, z. B. in der Hundsgrotte bei Neapel, der Erde entströme. Van Helmont bemühte sich, genauer als es bis dahin geschehen war, die verschiedenen Luftarten voneinander zu unterscheiden. Er bezeichnete sie, um eine Ver-

wechslung mit gewöhnlicher Luft zu vermeiden, mit dem Namen „Gase“.

Weitere Versuche über das in Gesundbrunnen enthaltene Kohlensäuregas stellte Fr. Hoffmann (1660 bis 1742) an und fand manche Eigenschaften desselben. Er gibt an, daß sich dieser Spiritus mineralis aus den Gesundbrunnen manchmal so heftig in Blasen entwickle, daß die Gefäße zeriprengt werden, in denen das Wasser eingeschlossen ist. Er beobachtete, daß das Gas in wässriger Lösung blaue Pflanzenstoffe rötet und hielt es daher für eine schwache Säure. Auch andere Chemiker beschäftigten sich noch mit diesem Gase, welches man immer noch für gewöhnliche Luft hielt, bis Blacé (1728 bis 1799) zeigte, daß diese Luftart in den Erden in festem Zustande oder fixiert enthalten sei. Dieser Forscher wies nach, daß beim Ätzenwerden des Kalksteines durch Brennen die Kohlensäure frei werde, welche ein Bestandteil der milden Alkalien (Erden) sei. Er bezeichnete dieses Gas mit dem Namen „fixe Luft“, da es in diesen Substanzen in fester Form enthalten sei. Im Jahre 1774 stellte Bergmann eine Geschichte der Kohlensäure zusammen. Er wies auch ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft nach und erkannte die sauren Eigenschaften des Gases, welchem er deshalb den Namen Luftsäure gab. Die chemische Natur der Kohlensäure wurde erst von Lavoisier erkannt, welcher Ende des 18. Jahrhunderts feststellte, daß sie eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffes sei. Er schloß dieses aus folgendem Versuche. Wenn er Quecksilberoxyd erhitzte, so entwickelte sich aus demselben das von Priestley entdeckte Sauerstoffgas, welches Lavoisier Oxygen nannte. Sobald er aber mit dem Quecksilberoxyd gepulverte Kohle mischte, so entwickelte sich beim Erhitzen die sogenannte fixe Luft. Er schloß aus diesem Versuche, daß das Gas eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffes sein müsse.

Die Kohlensäure wurde durch Faraday (geb. 1791, gest. 1867) zuerst in die flüssige Form übergeführt. Obwohl die flüssige Kohlensäure schon zu Anfang dieses Jahrhunderts bekannt war, so wurde sie bis vor 20 Jahren immer nur zu wissenschaftlichen Zwecken in den Laboratorien hergestellt.

Die ersten Apparate, auch der zur Herstellung größerer Mengen geeignete von Thilorier, sowie der von Mareska und Donny, bestanden aus zwei miteinander verbundenen starken Gefäßen, dem Generator und dem Rezipienten. In dem ersteren wurde Kohlensäure aus Natriumbicarbonat und Schwefelsäure erzeugt. Die in dem geschlossenen Apparate zusammengepreßte Kohlensäure ging dann in dem abgekühlten Rezipienten infolge des eigenen Druckes in eine Flüssigkeit über.

Der erste, welcher auf mechanischem Wege durch Komprimieren mit einer Luftpumpe die Kohlensäure verflüssigte, war Natterer, dessen Apparat die Grundidee für die später konstruierten Verflüssigungsmaschinen in sich birgt. In der Nattererschen Maschine waren die wesentlichsten Teile, die Kompressionspumpe und der Rezipient (die spätere Flasche), bereits gegeben, und war es nur Sache der Konstruktion, den Apparat zu vervollkommen. Die Kühlung wurde im Rezipienten selbst bewirkt; ein besonderer Kühlapparat war noch nicht vorhanden.

Die fabrikmäßige Herstellung der flüssigen Kohlensäure war der neuesten Zeit vorbehalten; sie nahm in Deutschland ihren bescheidenen Anfang im Jahre 1881. Schon zirka 10 Jahre vorher beschäftigten sich in Amerika der Korvettenkapitän F. M. Barker und der Chemiker W. N. Hill mit der Herstellung der flüssigen Kohlensäure, welche mittels kräftiger Kompressionspumpen unter Abkühlung verflüssigt und in stählernen Flaschen aufbewahrt wurde. Dieselbe sollte als Triebkraft für Torpedos und auch zum Löschen von Schiffsbränden verwendet werden. Auch das 1877 patentierte Verfahren von Hendryk Beins, Kohlensäure von beliebiger Spannung herzustellen, möge hier Erwähnung finden. Nach demselben sollte Natriumbicarbonat in einem geschlossenen Gefäße erhitzt, die ausgetriebene Kohlensäure in hinlänglich starken Vorlagen aufgefangen und die letzteren mit Mineralwasserapparaten, sowie sonstigen zu technischen Zwecken dienenden Vorrichtungen und Maschinen verbunden werden, um das erzeugte, Karboleum genannte Produkt zur Verwendung zu bringen.

Alle diese Versuche führten direkt nicht zu der sich bald darauf so schnell entwickelnden Kohlensäureindustrie. Man

vervollkommnete den Mathererschen Apparat so, daß er zur Erzeugung größerer Mengen flüssiger Kohlensäure mit Hilfe der Dampfkraft dienen konnte und erfand Methoden und Apparate zur Verwendung dieses Präparates zur Bereitung von Mineralwasser, zum Abzapfen des Bieres, zum Feuerlöschen und zur Eisfabrikation.

Nachdem auf dem Stahlwerke von Fr. Krupp in Essen die flüssige Kohlensäure zuerst in größeren Mengen hergestellt war, wurde die erste Fabrik flüssiger Kohlensäure von Kunheim & Co. in Berlin erbaut. Letztere Firma veranlaßte die Bildung der Berliner Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie, welche den Verkauf der von Kunheim fabrizierten flüssigen Kohlensäure in wirksamster Weise besorgte und sich um die Einführung dieses neuen Artikels sehr verdient machte. Die ersten Verflüssigungsmaschinen besaßen zwar noch viele Mängel; durch die verdienstvollen Bestrebungen der Firmen H. Hammer Schmidt, Sürther Maschinenfabrik in Sürth bei Köln a. Rh. und G. A. Schütz in Wurzen in Sachsen wurden diese Maschinen allmählich so verbessert, daß der Kraftverbrauch für eine bestimmte Leistung wohl jetzt schon auf das erreichbare Minimum gebracht worden ist.

Die zur Herstellung der flüssigen Kohlensäure verwendete gasförmige Kohlensäure wurde anfangs aus Erdkarbonaten und Säuren künstlich erzeugt. Bald aber fand man ein billigeres Material am Rhein in der natürlichen Kohlensäure, welche den dortigen Säuerlingen entsprudelt. Verfasser dieses Werkes erbaute die erste größere Fabrik dieser Art und brachte dabei seinen Entgasungsapparat zur Gewinnung der Kohlensäure aus dem Wasser in Anwendung. Da infolge der Billigkeit des natürlichen Gases und der schnell entstandenen Konkurrenz die Preise der flüssigen Kohlensäure bald sehr niedrige wurden, so fand man sich veranlaßt, in den Gegenden ohne natürliche Quellen nach künstlichen Methoden zur billigen Gewinnung der Kohlensäure zu suchen. Das Souffche Verfahren (siehe dasselbe) wurde 1887 bis 1889, gleichzeitig und unabhängig voneinander, zu zwei besonderen Fabrikationsystemen umgearbeitet und vervollkommenet: 1. das in Erkner bei Berlin und in London zuerst zur Ausführung gebrachte System des Verfassers und

2. das Kunheimsche System, nach welchem zuerst in Schönweide bei Berlin fabriziert wurde. Die Patente für des Verfassers Verfahren sind seinerzeit in den Besitz der Fürther Maschinenfabrik übergegangen. Alle diese Einrichtungen wurden von anderen vielfach nachgeahmt und verändert. In neuester Zeit sind noch andere Verfahren aufgetaucht, doch wird das von der Firma G. A. Schütz sehr vervollkommnete Koksverfahren des Verfassers fast ausnahmslos angewendet.

Chemische Eigenschaften der Kohlen säure.

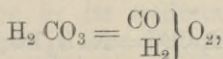
Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff zu zwei gasförmigen Oxyden, dem Kohlenstoffmonoxyd oder Kohlenoxydgas (CO) und dem Kohlenstoffdioxid oder Kohlen säure (CO_2). Das letztere ist ein säurebildendes Oxyd, welches mit Basen sich zu Salzen, den Karbonaten, chemisch verbindet. Die Kohlen säure ist ein farbloses und geruchloses Gas von schwach säuerlichem, stechendem Geschmack. Sie ist erheblich schwerer als atmosphärische Luft, da ihr spezifisches Gewicht bei 0°C . und einem Atmosphärendruck von 760 mm nach Regnault 1.5241 beträgt. 1 l dieses Gases wiegt 1.977 g, 1 m^3 1.977 kg und läßt sich daher wie Wasser aus einem Gefäße in ein anderes gießen. Um festzustellen, ob letzteres mit Kohlen säure gefüllt ist, braucht man nur einen brennenden Gegenstand einzutauchen. Derselbe erlischt sofort in der Kohlen säure, da diese den Brennprozeß nicht zu unterhalten vermag. Wenn man Kohlen säuregas über brennende Gegenstände, Kerzen zc. ausgießt oder strömen läßt, so erlöschen diese ebenfalls. Mit Luft gefüllte Seifenblasen schwimmen auf dem schwereren Kohlen säuregase; man kann daher mit Hilfe dieser Blasen leicht feststellen, wie weit ein oben offener Raum oder Gefäß mit Kohlen säure angefüllt ist.

Da der Sauerstoff der Kohlen säure aus der festen chemischen Verbindung nicht leicht abzutrennen ist, so ist dieses Gas auch nicht geeignet, in den Lungen das Blut mit Sauerstoff zu versorgen. Lebende Wesen müssen daher in der Kohlen säure sofort ersticken aus Mangel an freiem Sauerstoff. Daß die Kohlen säure keine giftigen Eigenschaften hat, zeigt sich darin, daß sie stets in den Lungen und im Blute vorhanden

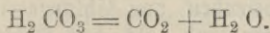
ist, und daß ein geringer Gehalt davon in der Luft für die darin atmenden Geschöpfe ohne Nachteil ist.

Wenn Kohlenstoff im Sauerstoff zu Dioxid verbrennt, so beträgt das Volumen des entstandenen Gases genau soviel, als das des verbrauchten Sauerstoffgases. Da nun aus dem spezifischen Gewichte sich ein Molekulargewicht zu 43.9 berechnet und in demselben 2 Atome Sauerstoff enthalten sind, so muß die Molekularformel der Kohlensäure CO_2 sein; denn es vereinigten sich 2 Atome oder 31.92 Gewichtsteile Sauerstoff mit 11.97 Gewichtsteilen Kohlenstoff. Die trockene gasförmige Kohlensäure verhält sich chemisch indifferent; sie zeigt keine saure Reaktion und vermag nicht auflösend und zerstörend auf andere Körper, z. B. Metalle, einzuwirken. Nur in wässriger Lösung oder in Gegenwart von Feuchtigkeit nimmt sie den Charakter einer Säure an. Sie rötet dann Lackmuspapier, welches aber sofort wieder blau wird, sobald es trocken geworden ist und die Kohlensäure sich verflüchtigt hat. Lackmuslösung wird durch das eingeleitete Gas erst violett, dann zwiebelrot gefärbt und erhält die blaue Farbe wieder zurück, wenn die aufgelöste Kohlensäure aus der Flüssigkeit wieder verjagt ist.

Das hypothetische Hydrat



die zweibasische Kohlensäure, kann im isolierten Zustande nicht bestehen, sondern zerfällt, sobald sie ungebunden oder nicht in Wasser gelöst auftritt, wieder in das Anhydrid CO_2 und Wasser:

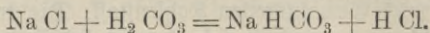


Die folgende Erscheinung spricht dafür, daß die gasförmige Kohlensäure in wässriger Lösung, namentlich unter größerem Druck, das Hydrat bildet. Die vom Wasser unter Druck aufgelöste Kohlensäure entweicht sofort nach der Sättigung schnell und stürmisch, nach längerem Stehen aber aus dem geöffneten Gefäße viel langsamer unter langdauernder Blasenbildung. Im Anfang war die Lösung des gasförmigen

Anhydrids eine physikalische, während später das wahrscheinlich flüssige Hydrat entstanden war.

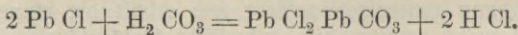
Den Säurecharakter des Kohlen säurehydrats zeigen folgende Reaktionen.

In einer Chlornatriumlösung wird Kohlen säure in größerer Menge absorbiert als in entsprechender Wassermenge, weil eine chemische Zersetzung in der Weise stattfindet, daß ein Teil des Chlornatriums durch das Kohlen säurehydrat in saures Natriumcarbonat und freie Salzsäure zersetzt wird:

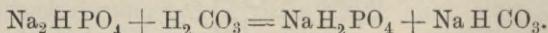


Das Vorhandensein von freier Chlornwasserstoffsäure wird dadurch bewiesen, daß Ultramarin entfärbt wird, was nur durch H Cl und durchaus nicht durch Na Cl oder H₂ CO₃, jedes für sich allein, bewirkt werden kann.

Leitet man Kohlen säuregas in eine Lösung von Bleichlorid, so entsteht ein Niederschlag von Bleicarbonatchlorid, während freie Salzsäure in der Lösung vorhanden ist:



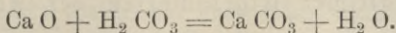
In einer Lösung von Natriumphosphat bewirkt Kohlen säure die Bildung des einfach sauren Phosphats und des sauren Carbonats:



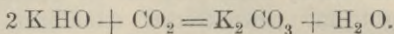
Die in Wasser aufgelöste Kohlen säure verhält sich wie eine schwache Säure. Sie vermag manche schwere Metalle, wie Eisen und Zink, in dem Maße, als das entstandene Bicarbonat in dem Wasser sich lösen kann, zu zerstören. Vielleicht ist hierbei die Anwesenheit von Chlornatrium (Kochsalz) im Wasser insofern fördernd, als das Kohlen säurehydrat aus diesem Salze nach der oben mitgetheilten Formel freie Salzsäure zu bilden vermag.

Mit den basischen Oxyden der Alkalien und Erden und der meisten schweren Metalle geht das Kohlen säurehydrat sehr beständige chemische Verbindungen ein, welche Carbonate genannt werden. Einige Beispiele von Carbonatbildungen mögen nachstehend angeführt werden.

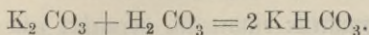
Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Kohlenäure etwas Kalkwasser, so entsteht sofort eine Trübung von ausgeschiedenem Kalziumkarbonat. Auch durch Einleiten von gasförmiger Kohlenäure in Kalkwasser wird dieselbe Erscheinung hervorgerufen:



In der Lösung eines Hydrats der Alkalimetalle bildet die Kohlenäure zuerst das normale Karbonat, z. B. das Kaliumkarbonat nach folgender Gleichung:



Bei vollkommener Sättigung mit Kohlenäure entsteht das saure Karbonat der zweibasischen Säure:



Die normalen Karbonate der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind im Wasser fast unlöslich; ihre sauren Karbonate besitzen aber ein geringes Lösungsvermögen. Die normalen Karbonate der Alkalien sind in Wasser leicht, die sauren Karbonate etwas weniger löslich. Die sauren Karbonate der alkalischen Erden und schweren Metalle sind nur in ihren Lösungen bekannt, da sie im trockenen Zustande nicht bestehen können, sondern in ihre Bestandteile zerfallen. Auch durch das Erhitzen der Lösungen scheiden sich die normalen Karbonate aus, während die freigewordene Kohlenäure entweicht. Die sauren Karbonate der Alkalien können zwar im trockenen Zustande bestehen; wenn sie oder ihre Lösungen aber erhitzt werden, so zersetzen sich die sauren Karbonate in die normalen und in freie Kohlenäure.

Von den meisten mineralischen und den stärkeren organischen Säuren wird die schwache Kohlenäure aus ihren Verbindungen, den Karbonaten, ausgeschieden und im gasförmigen Zustande zum Entweichen gebracht. Es ist dieses die einfachste und leichteste Methode, die Kohlenäure zu erzeugen.

In der Hitze sind nur die normalen Karbonate der Alkalimetalle beständig, während alle übrigen bei genügender

Erhitzung ihre Kohlensäure verlieren, so daß nur das Metall-
oxyd zurückbleibt. Die trockenen sauren Karbonate der Alkalien
verlieren in der Hitze nur die Hälfte ihrer Kohlensäure und
werden in die beständigen normalen Karbonate umgewandelt.

Die physikalischen Eigenschaften der Kohlensäure.

Von den physikalischen Eigenschaften der Kohlensäure
ist die Ausdehnung durch die Wärme*) diejenige, welche
auch bei allen anderen Gasen sich in gleicher Weise bemerkbar
macht. Bei den Gasen, welche sich bei der Erwärmung stärker
als die flüssigen und festen Körper ausdehnen, beträgt die
Zunahme des Volumens bei einer Temperaturerhöhung von
 $1^{\circ} \text{C.} : \frac{1}{273}$ des Rauminhaltes bei 0° . Ein Gas, welches bei
 0°C. 273 Raumteile einnimmt, vermehrt sein Volumen bei
 1° auf 274, bei 2° auf 275, bei 3° auf 276, bei t° auf
 $273 + t$ Raumteile.

Den Bruch $\frac{1}{273} = 0.003665$ nennt man den Aus-
dehnungskoeffizienten der Gase; für die Kohlensäure wurde
durch Regnault derselbe zu

$$\frac{1}{270} = 0.00371$$

ermittelt. In folgender Weise dient der Ausdehnungskoeffizient
zur Volumbestimmung des Kohlensäuregases.

1 l = 1000 cm^3 Kohlensäure von 0° vermehrt sein
Volumen durch Erwärmen auf 15°C. zu $\frac{1000 \cdot 285}{270} =$
 $= 1055.55 \text{ cm}^3$, da 270 Volumina von 0° zu $270 + 15 = 285$
Volumina bei derselben Temperaturerhöhung anwachsen. Um-
gekehrt schrumpft 1 l = 1000 cm^3 Kohlensäure von 15° durch
Abkühlen auf 0° auf ein Volumen von $\frac{1000 \cdot 270}{285} = 947.3 \text{ cm}^3$
zusammen.

*) Die spezifische Wärme der Kohlensäure (Wasser = 1) be-
trägt bei konstantem Volumen 0.1535, bei konstantem Druck 0.2164.

Volumveränderung durch Druck. Durch Boyle wurde 1662 bewiesen, daß das Volumen eines in einem Raume eingeschlossenen Gases bei konstanter Temperatur von dem Drucke abhängt, dem dasselbe ausgesetzt ist. Das sich daraus ergebende, nach Mariotte benannte Gesetz, daß Volumen und Druck eines Gases im umgekehrten Verhältnisse stehen ($v p = q$), ist bei niedrigen Drucken auch für die gasförmige Kohlensäure zutreffend, aber nicht bei höheren Drucken. Wie sich von 15 Atmosphären bis zur Verflüssigung Volumen und Druck zueinander verhalten, zeigen nachstehende Tabellen v. Wroblewski's, welche das Resultat sorgfältig ausgeführter Versuche sind.

1. Bei einer Temperatur von 0° im Eudiometerrohr eingeschlossene 31.524 cm^3 reine gasförmige Kohlensäure hatten

bei 15.9932 Atmosphären ein Volumen von	1.75451 cm^3
" 17.2596 " " "	" 1.60765 cm^3
" 18.8296 " " "	" 1.45215 cm^3
" 20.6061 " " "	" 1.30469 cm^3
" 22.8646 " " "	" 1.15187 cm^3
" 25.4233 " " "	" 1.00382 cm^3
" 28.5692 " " "	" 0.85538 cm^3
" 32.3831 " " "	" 0.71397 cm^3
" 32.8037 " " "	" 0.70802 cm^3

2. Bei einer Temperatur von 11.3° verminderten 32.438 cm^3 desselben Gases ihr Volumen

bei 15.0190 Atmosphären auf	2.0485 cm^3
" 16.1124 " "	" 1.8986 cm^3
" 17.3326 " "	" 1.7497 cm^3
" 18.7333 " "	" 1.6003 cm^3
" 20.3546 " "	" 1.4538 cm^3
" 22.4358 " "	" 1.3037 cm^3
" 24.8647 " "	" 1.1529 cm^3
" 27.7230 " "	" 1.0048 cm^3
" 31.2128 " "	" 0.8579 cm^3
" 31.2461 " "	" 0.8559 cm^3

Die flüssige Kohlen säure.

Die gasförmige Kohlen säure geht nach Andrews bei einer Temperatur von 0° durch Zusammenpressen auf etwas über 35 Atmosphären in den flüssigen Zustand über. Diese erste flüssige Kohlen säure wurde durch Faraday mit Hilfe des früher durch Fig. 1 abgebildeten, heberartig gebogenen Glasrohres in der früher beschriebenen Weise hergestellt. Die zur Verflüssigung erforderliche Verdichtung des Gases wurde sowohl in diesem, als auch in den später von Thilorier, Mareska und Donny (Fig. 2), sowie von Beins konstruierten Apparaten dadurch erzielt, daß in einem bestimmten Raume erheblich mehr als das fünfzigfache Volumen des Kohlen säuregases entwickelt wurde.

In dem Ratterer'schen Apparate (Fig. 3) wurde das in einem besonderen Generator entwickelte Gas zum ersten Male durch eine Kompressionspumpe mechanisch soweit verdichtet und in einen Rezipienten gepreßt, daß es nach genügender Abkühlung in den flüssigen Zustand übergehen mußte.

Die flüssige Kohlen säure ist ein farbloser, dünnflüssiger und sehr beweglicher Körper, welcher nach Andréeff*)

bei -10°	ein spezifisches Gewicht	=	0.9951
" 0°	" " "	=	0.9470
" $+20^{\circ}$	" " "	=	0.8266

hat.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen Kohlen säure ein sehr beträchtlicher ist und den der Flüssigkeiten und Gase übertrifft.

Der Siedepunkt der flüssigen Kohlen säure liegt unter gewöhnlichem Atmosphärendruck von 760 mm Quecksilbersäule bei -78.2° . Die verschiedenen Temperaturgraden entsprechenden Tensionen zeigt nebenstehende Tabelle.

Zur Überführung in den flüssigen Zustand bei einer Temperatur von 15 bis 20° müssen der Kohlen säure 65 bis 70 Kalorien pro 1 kg entzogen werden. Diese latente Ver-

*) Ann. Chem. u. Pharm. 110; 1.

Temperatur	Druck in Millimetern	Druck in Atmosphären
— 25 ⁰	13007·02	17·11
— 15 ⁰	17582·48	23·13
— 5 ⁰	23441·34	30·84
+ 5 ⁰	30785·80	40·46
+ 15 ⁰	39646·86	52·16
+ 25 ⁰	50207·32	66·02
+ 30·92 ⁰	—	75—76

dampfungswärme wird beim Übergang in den gasförmigen Zustand wieder aufgenommen.

Die flüssige Kohlensäure ist ein schlechter Leiter für die Elektrizität und ein schlechtes Lösungsmittel für die meisten Substanzen. Wasserfreie Bor säure, weißer Phosphor, Jod, Naphthalin, gelbes Harz, Kampfer u. a. werden von ihr gelöst; für Schwefel, Paraffin, Kopal, Schießbaumwolle, Chlorkalzium, Kupfersulfat u. a. besitzt sie kein Lösungsvermögen.

Im wasserfreien Zustande verhält sie sich chemisch indifferent; sie vermag auch blaues Lackmuspapier nicht zu röthen.

Wie alle anderen Gase hat auch die Kohlensäure eine Temperaturgrenze, oberhalb welcher sie auch durch den stärksten Druck nicht mehr verflüssigt werden kann. Diese, durch Andrews „kritischer Punkt“ genannte Temperatur liegt für die Kohlensäure bei + 30·92⁰ C. Durch verstärkten Druck wird das Volumen der über den kritischen Punkt erwärmten, vorher flüssigen Kohlensäure vermindert.

Wenn in einem Gefäße eingeschlossene flüssige Kohlensäure über die kritische Temperatur hinaus erwärmt wird, so findet eine rapide Drucksteigerung statt, da für den gasförmig gewordenen Körper das Mariottesche Gesetz wieder zutreffend ist, und zwar um so mehr, je weiter die Erwärmung fortgeführt wird. Da in der flüssigen Kohlensäure 500 Volumina auf eines zusammengedrückt sind, so muß bei genügender Erwärmung der Druck auch auf zirka 500 Atmosphären steigen.

Die feste Kohlenäure. Die Kohlenäure ist auch leicht aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand überzuführen. Wenn man aus einem Behälter flüssige Kohlenäure in einen damit dicht verbundenen Spitzbeutel aus Leinen- oder Baumwollgewebe ausfließen läßt, so füllt sich dieser schnell mit einer weißen, schneeartigen Masse, der festen Kohlenäure. Die Entstehung dieses Körpers ist in folgender Weise vor sich gegangen. Die des Druckes entlastete flüssige Kohlenäure will schnell in den gasförmigen Zustand übergehen. Da sie aber die dazu erforderliche Verdampfungswärme ihrer Umgebung nicht entziehen kann, so muß ein Teil, dem es gelingt, gasförmig zu werden, einem anderen Teile die nötige Wärme entnehmen. Dabei wird der letztere bis auf -79° abgekühlt und gezwungen, den festen Zustand anzunehmen. Der gasförmige Teil entweicht durch das Gewebe, während der fest gewordene in demselben zurückgehalten wird.

Das so gewonnene feste Kohlenäure-Anhydrid bildet eine weiße, lockere leichte Masse, welche sich wie Schnee zusammenballen läßt. Diese verflüchtigt sich nur langsam, indem sie nicht erst in den flüssigen, sondern direkt in den gasförmigen Zustand zurückgeht, da sie die zur Verdampfung erforderliche große Wärmemenge nicht so schnell aus der Umgebung, d. h. aus der einhüllenden, wenig Wärme besitzenden und diese schlecht leitende Luft entnehmen kann. Außerdem bildet die durch Verdampfen entstehende gasförmige Kohlenäure eine sehr kalte isolierende Hülle, welche die Berührung mit wärmeleitenden Stoffen erschwert. Man kann daher die feste Kohlenäure in die Hand nehmen, ohne daß eine unmittelbare Berührung mit der Haut erfolgt. Berührt man einen auf einer glatten Fläche liegenden Flocken mit dem Finger, so gleitet er schnell fort. Wird etwas von der festen Kohlenäure gegen die Haut gepreßt, so empfindet man einen brennenden Schmerz wie von einem glühenden Gegenstande. Auch entsteht an der betreffenden Hautstelle eine Brandblase. Starke Kälte wirkt demnach auf die Gewebe ebenso zerstörend wie starke Hitze.

Wenn man in die Zwischenräume der Flocken eine Flüssigkeit bringt, welche die Wärmeübertragung vermittelt,

so geht die Verdampfung der festen Kohlensäure viel schneller vor sich. Taucht man letztere in Wasser, so entsteht eine heftige Gasentwicklung, während das Wasser selbst, wenn dessen Menge nicht zu groß ist, schließlich zu Eis erstarrt. Vermischt man die feste Kohlensäure mit Äther, so entstehen ähnliche Erscheinungen. Der anfangs stark mitverdunstende Äther wird schnell soweit abgekühlt, daß er seine Flüchtigkeit verliert. Bringt man dann Quecksilber in die -79° kalte Flüssigkeit, so erstarrt dieses sofort.

Als Faraday eine Mischung von Äther und fester Kohlensäure unter eine Luftpumpe brachte, sank die Temperatur schnell auf -110° . Wenn in eine solche Kältemischung eine Röhre mit flüssiger Kohlensäure getaucht wurde, so erstarrte diese zu einer festen, eisähnlichen und vollkommen durchsichtigen Masse.

Loir und Drion*) erzeugten durch Verdunsten von flüssigem Ammoniak über konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume soviel Kälte, daß gasförmige Kohlensäure unter einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären zu fester erstarrte. Die feste durchsichtige Masse ließ sich durch Zerdücken mit einem Glasstabe in würfelförmige Kristalle zerteilen.

In neuester Zeit kamen B. Billard und R. Jarry**) durch Versuche mit fester Kohlensäure zu folgenden Ergebnissen. Die feste Kohlensäure schmilzt bei -56.7° unter einem Drucke von 5.1 Atmosphären. Die Temperatur der an der Luft unter gewöhnlichem Druck verdunstenden festen Kohlensäure liegt bei -79° . Eine Zumischung von Äther zur festen schneeigen Kohlensäure ruft keine weitere Temperaturerniedrigung hervor. Das Minimum geht nicht über -79° hinaus. Anders verhalten sich Mischungen von Methylchlorid und fester Kohlensäure. Diese löst sich in bis auf -65° abgekühltem Methylchlorid ohne Gasentwicklung bei sinkender Temperatur. Wenn die Sättigung erfolgt ist, zeigt das

*) Comptes rendus 52, p. 748.

**) Compt. rend. 1895. Zeitschrift f. d. ges. Kohlen-Ind. 95, p. 300.

Thermometer — 85° . Mittels eines trockenen Luftstromes kann man eine weitere Erniedrigung der Temperatur auf -90° herbeiführen.

Im luftleeren Raume, d. h. bei 5 mm Quecksilberdruck, sinkt die Temperatur der schneeigen Kohlensäure auf -125° . Gegenüber dem polarisierten Lichtstrahl verhält sich die feste Kohlensäure durchaus inaktiv.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure ist geringer, als die der meisten Gase. Sie beträgt 0.812, wenn die der atmosphärischen Luft = 1 ist.

Die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser und Alkohol. Die Absorptionsercheinungen spielen in der Kohlensäureindustrie eine so bedeutende Rolle, daß wir Veranlassung haben, uns eingehend damit zu beschäftigen. Die Aufnahme der Gase durch flüssige oder feste Stoffe kann rein physikalischer oder auch chemischer Natur sein. In der Kohlensäureindustrie handelt es sich in den meisten Fällen um die Auflösung von Kohlensäure in Wasser oder Alkohol. Auch die chemische Absorption kommt dann vor, wenn in der Flüssigkeit Chemikalien enthalten sind, welche mit dem zu absorbierenden Gase sich chemisch verbinden.

Das Wasser vermag alle Gase in kleinen oder größeren Mengen aufzulösen. Dieses Absorptionsvermögen, welches für die einzelnen Gase verschieden ist, wird noch wesentlich modifiziert durch die Temperatur der Flüssigkeit und den Druck, unter dem das Gas sich befindet. Im allgemeinen absorbieren Flüssigkeiten bei niedrigerer Temperatur mehr Gas als bei höherer. Die Aufnahme dieses kann daher dadurch gefördert werden, daß beide, sowohl das Wasser als auch das Gas, vorher gut abgekühlt werden.

Bei gleichbleibender Temperatur nimmt eine Flüssigkeit um so mehr Gas auf, je größer der Druck ist, bei dem die Absorption vor sich geht. Diese Beziehung zwischen Druck und Menge des gelösten Gases wurde von William Henry entdeckt,*) welcher fand, „daß bei gleichbleibender Temperatur Wasser stets daselbe Volum eines zusammengedrückten Gases

*) Phil. Trans. 1803.

aufnimmt wie Wasser unter dem gewöhnlichen Luftdruck“. Da der Raum, welchen ein Gas einnimmt, sich umgekehrt verhält, wie der auf ihm lastende Druck (Mariottesches Gesetz), so folgt, daß Wasser unter einem um eine, zwei, drei usw. Atmosphären vermehrten Drucke von einem Gase eine Menge aufnimmt, welche bei dem gewöhnlichen Luftdruck ein-, zwei-, drei- usw. mal mehr Raum einnehmen würde, als die, welche vom Wasser unter dem Druck einer Atmosphäre absorbiert wird.

Für das Henrysche Gesetz fand Dalton folgende Erweiterung: Wenn ein Gemisch von Gasen, welche nicht chemisch aufeinander einwirken, mit luftfreiem Wasser in innige Berührung gebracht wird, so wird jedes Gas genau in dem Verhältnis aufgenommen, als ob es den Raum, in welchem das Gasgemisch eingeschlossen ist, mit seiner Gewichtsmenge allein angefüllt hätte. Nach diesem Gesetze hängt die Löslichkeit jedes Gases in dem Gemische von dem Drucke ab, den es selbst ausübt, wenn es den Raum allein ausfüllen würde.

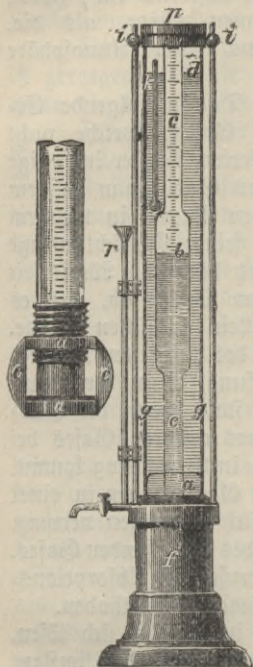
Alle Gase, welche diesem Gesetze des partiellen Druckes folgen, entweichen wieder aus der Lösung, wenn ihr Druck vermindert wird. Dasselbe findet auch statt, wenn die Gaslösung mit einem großen Volumen eines anderen Gases bei gleichem Druck im vergrößerten Raume in Berührung kommt.

Die Zahl, welche angibt, welches Gasvolumen in einer bestimmten Einheit des Wasservolums sich aufzulösen vermag, nennt man den Absorptionskoeffizienten des betreffenden Gases. Bei gewöhnlichem Luftdruck bestimmte Bunsen den Absorptionskoeffizienten der Gase nach zwei verschiedenen Methoden.

Gase, welche in größerer Menge in Wasser sich lösen, leitet er in ganz reinem Zustande längere Zeit bei konstant gehaltener Temperatur durch eine größere Menge luftfreien Wassers, bis dieses vollständig gesättigt ist. Er beobachtet den Barometerstand, mißt bei Vermeidung von Gasverlust ein bestimmtes Volumen der Lösung ab und bestimmt darin die aufgelöste Gasmenge nach bekannten analytischen Methoden. Da in vielen Fällen das Volumen der Flüssigkeit durch die Absorption sich beträchtlich vergrößert, so muß auch dieser Umstand berücksichtigt werden.

Bei den Gasen, welche sich in geringeren Mengen in Wasser lösen, bediente sich Bunsen zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten des durch Fig. 49 dargestellten Absorptometers. An demselben ist *e* die mit einer Teilung versehene, genau kalibrierte Eudiometer-

Fig. 49.



röhre. Nachdem diese über Quecksilber in bekannter Weise teilweise mit dem Gase gefüllt und das Gasvolumen mit Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln genau festgestellt ist, wird eine genau bestimmte Menge lustreinen Wassers hinzugefügt und das offene Ende des Eudiometerrohres mittels der nachstehend beschriebenen Vorrichtung luftdicht geschlossen. In einem kleinen eisernen Gestelle *a a* befindet sich am Boden eine Kautschukplatte, gegen welche der abgeschliffene Rand der Glasröhre gedrückt wird, sobald man *a a* etwas dreht.

Die auf das Glasrohr gefittete Hülse hat nämlich ein Gewinde, welches in das Hohlgewinde des eisernen Gestelles *a a* hineinpast. Auf dem Holzfuße *f* ist ein Glaszylinder *g g* wasserdicht befestigt. In diesen wird durch den Trichter *r* einige Zentimeter hoch Quecksilber und darüber, fast bis an den oberen Rand, Wasser gefüllt. Nachdem dann das verschlossene Eudiometerrohr hineingesetzt ist, wird der Zylinder durch den Deckel *p* luftdicht geschlossen und gehörig geschüttelt, damit das Wasser mit dem Gase in der Röhre *e* zur Erzielung einer vollständigen Absorption in innige Berührung kommt. Damit der Druck im Innern sich mit dem äußeren immer wieder ausgleicht wird von Zeit zu Zeit das in das Quecksilber getauchte untere Ende der Glasröhre durch Auf-

schrauben mittels Drehen der Röhre geöffnet, damit Wasser von unten nicht eindringen kann. Wenn das Gasvolumen nicht mehr kleiner wird, ist die Absorption vollendet. Alsdann wird die Temperatur des Wassers in dem Glaszylinder durch das Thermometer k festgestellt und das Volumen des übrig gebliebenen Gases an der Skala abgelesen. Man kann dann leicht berechnen, wieviel Gas das im Eudiometerrohre eingeschlossene Wasser bei der abgelesenen Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck absorbiert hat.

Der Absorptionskoeffizient wird durch Veränderung sowohl der Temperatur, als auch des Druckes, größer oder kleiner, je nachdem letztere zu- oder abnehmen.

Nachstehend folgen einige durch Bunsen bei 0° C. und 760 mm Barometerhöhe bestimmte Absorptionskoeffizienten:

Sauerstoff . .	0.04114;	$c = 0.04114 - 0.0010899 t + 0.000022563 t^2$
Wasserstoff . .	0.0193;	$c = 0.01925 - 0.000148 t + 0.000001 t^2$
Stickstoff . .	0.02035;	$c = 0.02035 - 0.0005387 t + 0.00001156 t^2$
Sumpfgas . .	0.05449;	$c = 0.05449 - 0.0011807 t + 0.000010278 t^2$
Kohlenoxydgas	0.03287;	$c = 0.03287 - 0.00081632 t + 0.000016421 t^2$
Kohlensäure .	1.7967;	$c = 1.7967 - 0.07761 t + 0.0016424 t^2$

Um die Abnahme der Löslichkeit bei steigenden Temperaturgraden berechnen zu können, stellten Bunsen und Pauli für jeden Körper eine bestimmte Gleichung auf. Für Kohlensäure ist dieselbe

$$c = 1.7967 - 0.07761 t + 0.0016424 t^2.$$

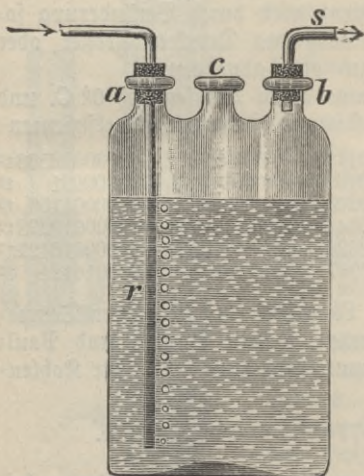
Man findet hiernach den Absorptionskoeffizienten c bei einer beliebigen Temperatur t , wenn man in die Formel für t die Zahl des Temperaturgrades einsetzt.

Da die Aufnahme des Gases nur an der Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit stattfinden kann, so muß die Absorption um so schneller vor sich gehen, je größer diese Berührungsfläche ist. Auf diesem Prinzip basiert die Einrichtung der Absorptionsapparate, welche um so besser ihren Zweck erfüllen, je vollkommener das Prinzip befolgt werden konnte.

Für die Absorption im kleinen, wie sie in chemischen Laboratorien zur Ausführung kommt, dienen das bekannte

Absorptionsrohr, der Liebig'sche Kugelapparat und die Woulff'sche Flasche, welche letztere in Fig. 50 abgebildet ist. Die Woulff'sche Flasche hat zwei bis drei Hälse, von denen einer zur Einführung des zu absorbierenden Gases, der zweite zur Fortleitung des nicht aufgenommenen Gases und der dritte, in der Mitte der beiden anderen befindliche, zum Eingießen der Absorptionsflüssigkeit dient. Das Rohr *r*, welches zur Einführung des Gases dient,

Fig. 50.



reicht bis nahe an den unteren Boden der Flasche, während das Fortleitungsrohr *s* durch den Korken in *b* nur eben in den oberen Gasraum der Flasche hineinreicht. Der Hals *c* ist durch einen Korkstopfen verschlossen, während die Rohre *r* und *s* durch durchbohrte Korken in *a* und *b* geführt sind. Findet die Absorption in einer Woulff'schen Flasche noch nicht genügend statt, so verbindet man mehrere miteinander durch Rohre in der Weise, daß das Gas gezwungen wird,

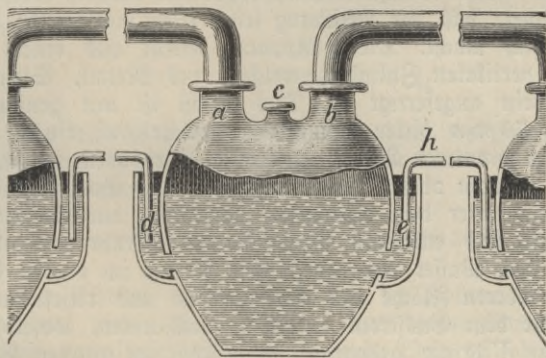
immer durch die Flüssigkeit zu streichen.

Die im größeren Maße ausgeführte Woulff'sche Flasche findet auch in der Technik vielfach Anwendung. Die aus Steinzeug hergestellten Bombonnes (siehe Fig. 51) sind jener sehr ähnlich. Dieselben sind etwa 1 m hoch und fassen je 175 bis 300 l. Die einzelnen Gefäße sind durch gebogene Verbindungsröhren, welche auf die weiteren Hälse *a* und *b* passen, miteinander verbunden. Der in der Mitte befindliche Einfüllstutzen *c* wird nach dem Füllen durch einen eingeschliffenen Tonstöpkel verschlossen. Das Gas streicht hier

ohne Druck durch die Gefäße und berührt nur die Oberflächen der durch dieselben in entgegengesetzter Richtung fließenden Absorptionsflüssigkeit. Das Durchfließen von einem zum anderen Gefäße wird ermöglicht durch die kleinen Glasheber *h*, deren Schenkel in den seitlichen Öffnungen *d* und *e* in die Flüssigkeit eintauchen.

Bei noch größeren Absorptionsapparaten ersetzt man die tönernen Bombonnes durch flache, mit dichtschließenden

Fig. 51.



Platten bedeckte Sandsteintröge, welche in ähnlicher Weise durch Tonrohre verbunden sind.

Alle diese Apparate werden an Wirksamkeit übertroffen durch solche, in denen Wasser und Gas gehörig durcheinander gemischt werden. Es kann solches auf mancherlei Weise geschehen. Die einfachste Art ist das mechanische Durcheinanderschütteln in einem geschlossenen Gefäße (Mischgefäße), welches um eine Achse drehbar ist.

Eine recht wirksame Absorption findet auch statt, wenn in einem geschlossenen Mischgefäße durch eine mit Flügeln versehene mechanische Rührvorrichtung Wasser und Gas durcheinandergeschlagen werden. Wenn die im Gasraum sich um eine horizontale Welle drehenden Flügel mit ihren löffel-

förmigen Enden bei sehr rascher Bewegung nur einige Zentimeter tief durch die Flüssigkeit schlagen, so schleudern sie das zerstäubte Wasser beständig durch das Gas, welches bei einer so ausgedehnten Berührung sehr schnell absorbiert wird.

Die Zerstäubung des Wassers in dem mit Gas gefüllten Raume kann auch in sehr wirksamer Weise mit Hilfe einer Zentrifugalstreuendüse erfolgen, durch welche das Wasser mit einem Druck von mehreren Atmosphären eingepreßt wird.

Ein sehr vollkommener Absorptionsapparat ist der im Jahre 1836 von Gossage erfundene Kokssturm, welcher sich von den bisher erwähnten Mischapparaten dadurch vorteilhaft auszeichnet, daß die Mischung selbst keine mechanische Kraft erforderlich macht. Dieser Apparat besteht aus einem sehr langen vertikalen Zylinder, welcher aus Metall, Steinzeug oder Stein angefertigt ist. Das Gefäß ist mit großfreien, 50 bis 70 mm dicken Koksstücken, welche auf einem etwa $\frac{1}{2}$ m vom unteren Boden entfernten Siebboden ruhen, bis etwa 1 m vom oberen Boden angefüllt. Das Gas wird durch ein Rohr unter dem Siebboden eingeführt, durchstreicht die Koksäule und entweicht durch ein Abzugsrohr am oberen Ende. Das Wasser wird durch eine Brause im oberen Ende auf der oberen Fläche des Koks zerteilt und rieselt in der Koksäule dem Gasstrom entgegen, nach unten, woselbst es durch ein Uförmig gebogenes Abflußrohr im unteren Boden abfließt. Die Koksstürme haben oft, bei einem inneren Durchmesser von 1 m, eine Höhe von 15 bis 20 m. Das Wasser muß durch eine Pumpe nach oben geschafft werden. Da dieser Absorptionsapparat eine außerordentlich große Berührungsfläche zwischen dem Gase und der Flüssigkeit bietet und bei demselben das Gegenstromprinzip in vollkommener Weise zur Geltung kommt, so muß er als der vollkommenste Absorber angesehen werden. Außerdem ist er auch, sowohl was die Herstellungs- als auch was die Betriebskosten betrifft, der billigste Apparat dieser Art.

Man ersetzt wohl in manchen Fällen bei diesem Absorber die Koksfüllung durch eine große Anzahl flacher horizontaler Becken, welche nur wenig voneinander entfernt sind. Das Gas streicht dann in zickzackförmigen Windungen

zwischen den Becken von unten nach oben und berührt überall die Flächen des in dünne flache Schichten zerteilten, langsam von oben nach unten rieselnden Wassers. Die Leistung dieses recht guten Absorptionsapparates erreicht aber bei weitem nicht die des Kofsturmes.

Absorption der Kohlensäure. Nach der von Bunsen und Pauli aufgestellten Formel kann man leicht berechnen, daß bei gewöhnlichem Luftdruck Wasser bei einer

Temperatur von 0°	auflöst	1·7967	Raumteile	Kohlensäure
"	"	5°	"	1·4497
"	"	10°	"	1·1847
"	"	15°	"	1·0020
"	"	20°	"	0·9014

Für die Löslichkeit der gasförmigen Kohlensäure in Alkohol vom spezifischen Gewichte 0·792 (bei 20° C.) gilt folgende Gleichung:

$$c = 4·32955 - 0·09395 t + 0·00124 t^2.$$

Der Alkohol löst demnach von der Kohlensäure zweibis dreimal mehr als das Wasser. Aus diesem Grunde enthält auch der alkoholhaltige moussierende Wein erheblich mehr von diesem Gase, als bei gleichem Druck damit gesättigtes Wasser.

Bei höherem Druck folgt die Kohlensäure bezüglich der Löslichkeit in Wasser nicht mehr dem Henryschen Gesetze; daher müssen die Absorptionskoeffizienten bei den einzelnen Drucken durch Versuche festgestellt werden. Solches unternahmen Khanikoff und Longuine,^{*)} welche zu den in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Resultaten kamen. In dieser bezeichnet α die Absorptionskoeffizienten, d. h. das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen Kohlensäuregas, welches in einem Volumen Wasser unter dem Drucke P (in Millimetern) aufgenommen wird:

^{*)} Ann. Chem. Phys. 11, p. 412.

P	Druck in Atmosphären	α
697·71	0·918	0·9441
809·03	1·065	1·1619
1289·41	1·697	1·8647
1469·95	1·934	2·1623
2002·06	2·634	2·9076
2188·65	2·880	3·1764
2369·02	3·117	3·4857
2554·00	3·360	3·7152
2738·33	3·603	4·0031
3109·51	4·091	4·5006

Die Versuche, welche zu den vorstehenden Zahlen führten, wurden im Laboratorium und unter persönlicher Leitung von Regnault ausgeführt, leider aber nach den eigenen Angaben der beiden Forscher nach einer mangelhaften Methode. Da sie ihre Versuche nur bei wachsendem, nie abnehmendem Drucke anstellten, so konnten sie keine Kontrollversuche machen. Außerdem waren ihre Berechnungsmethoden, wie v. Wroblewski nachweist,*) nicht frei von Irrthümern.

Zuverlässige Resultate über die Löslichkeit der Kohlenäure in Wasser bei höheren Drucken wurden erst durch die Untersuchungen von S. v. Wroblewski in Krakau**) erzielt. Dieser bestimmte die Absorptionskoeffizienten bei höheren Drucken unter Anwendung einer zuverlässigen Methode und des nachstehend beschriebenen, durch Fig. 52 dargestellten Apparates:

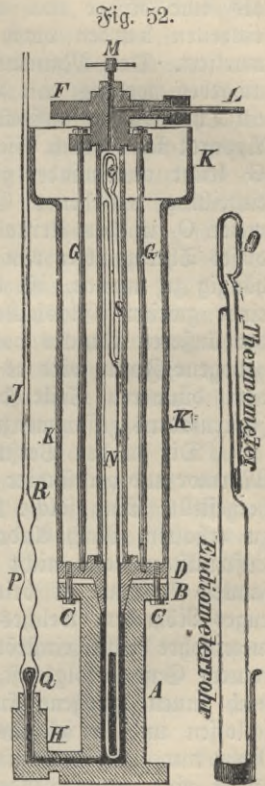
A ist ein aus Eisen gegossenes zylindrisches Gefäß, welches zur Aufnahme von Quecksilber dient. An den Arm H wird das Luftmanometer J geschraubt. Die zylindrische Höhlung des oberen plattenförmigen Theiles B erweitert sich konisch nach oben und nimmt in sich den entsprechend gestalteten, luftdicht eingeschrägelten Ansatz einer gußeisernen, in der Mitte durchbohrten Platte D auf, welche durch sechs Schrauben

*) Wiedem. Ann. 18, S. 303.

**) Wiedem. Ann. 17, S. 103 und 18, S. 290.

fest mit B verbunden ist. Zwischen einem ringförmigen Vorsprung der Platte D und einem aus Messing angefertigten Endstück F, welches durch die drei Stangen G festgehalten wird, befindet sich der Kristallzylinder E, dessen sorgfältig abgeschliffene Endränder mittels gefetteter Federringe mit D und F luftdicht verbunden sind, sobald man die Schraubenmutter der Stangen G fest anzieht. Die Durchbohrung des Metallstückes F verzweigt sich in zwei Kanäle, von denen einer nach dem Schraubenhahn M, der andere in das Ansaßrohr L führt, welches mit der Cailletetischen Pumpe in Verbindung gebracht wird. K ist ein an die Platte D angeflitteter, zylinderförmiger gläserner Rezipient, welcher dazu dient, Wasser und kleine Eisstücke in sich aufzunehmen, um in dem Apparate die konstante Temperatur 0° zu unterhalten. Damit das Innere des Apparates beobachtet werden kann, wird durch einen Uförmig gebogenen Kupferstreifen die vordere Seite vom Eisen freigehalten. Durch das Gemisch von Eis und Wasser geht beständig ein durch ein hydraulisches Gebläse getriebener Luftstrom, um durch die Bewegung die Temperatur ganz gleichmäßig zu erhalten.

Die Dimensionen des Apparates waren folgende. Das Gefäß A war 20 cm hoch, der Durchmesser der Platten B und D je 9, 9 cm. Der Kristallzylinder, dessen Länge 42 cm und dessen innerer Durchmesser 1,5 cm bei einer Wandstärke von 0,35 bis 0,4 cm war, genügte für einen Druck von



60 Atmosphären. Für die Untersuchungen bei hohen, mehr als 13 Atmosphären betragenden Drucken wurde ein Manometerrohr benutzt, welches in seinem unteren Teile fünfmal olivenförmig aufgeblasen war. Dasselbe funktionierte dadurch als eine Röhre von viel größerer Länge. Die Volumeneinheiten wurden durch eine genau ausgeführte Einteilung markiert. Das Manometer war von einer weiten Glasröhre umgeben, welches mit Wasser von einer bestimmten, durch ein Thermometer meßbaren Temperatur angefüllt wurde. Der Apparat kann durch Lösen der Schraubenmuttern der Stangen G leicht auseinander genommen und ein mit Millimeter-einteilung versehenes Eudiometerrohr, sowie das Thermometer O in den Kristallglaszylinder eingesetzt werden. Um dieses Thermometer von dem auf ihm lastenden Drucke unabhängig zu machen, ist der Quecksilberbehälter desselben von einer zweiten Glashülle umschlossen, wodurch der Einfluß des äußeren Druckes vollständig aufgehoben wird. Durch die gebogene Form wird es ermöglicht, das Thermometer O mit dem dünneren Teile des Eudiometerrohres mittels eines Zwirnfadens zusammenzubinden.

Die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure so rein wie irgend möglich hergestellt. Eine solche Kohlensäure ist nicht absolut luftfrei zu erhalten. Nach Andrews*) ist bei der Kohlensäure der Luftrückstand auf nicht weniger als 0.2 bis 0.1% des gesamten Volums zu bringen (?). Das Gas wird durch ein enges Röhrchen, welches tief in die nach oben offene Eudiometerrohre reicht, einströmen gelassen. Wenn die Füllung mit reinem Gase erfolgt ist, wird das am offenen Ende etwas nach innen gezogene Eudiometerrohr mit dem Finger verschlossen und so in das Quecksilber eingetaucht. Soll das Rohr nur zum Teil mit Kohlensäure gefüllt werden, so wird zuerst eine entsprechende Menge Quecksilber und dann erst das Gas hineingelassen. Um die absorbierte Luft aus dem Quecksilber zu entfernen, wird dieses mit der Kohlensäure mehreremal durchschüttelt und schließlich das dadurch

*) Pogg. Ann. S. 5, 66 (1871).

verunreinigte Gas noch einmal durch reine Kohlensäure ersetzt.

Das Messen des Gases im Eudiometerrohre wurde unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln mit der größten Schärfe mit Hilfe der Clausius'schen Formeln, deren Richtigkeit durch experimentelle Prüfungen bei hohen Drucken vorher festgestellt war, ausgeführt. Zur Anstellung der Absorptionsversuche wird die Eudiometerrohre zu $\frac{4}{5}$ mit reinem Gase gefüllt und dann eine kleine Menge Wasser hinzugefügt. Die Volumina des Wassers und des Gases wurden ganz genau bestimmt. Nachdem dann das so gefüllte Eudiometerrohr in den Kristallglaszylinder eingesetzt war, wurde das Wasser bei verschiedenen Drucken in der Weise mit dem Gase gesättigt, daß durch sehr kleine, mit der Cailletet'schen Pumpe vorsichtig ausgeführte Druckschwankungen Bewegung der Flüssigkeit hervorgerufen wurde, um die Absorption zu fördern und zu beschleunigen. Auf diese Weise wurden, von unten nach oben gehend, die Gasvolumina bei den verschiedenen Drucken genau gemessen. Zur Kontrolle wurden die Versuche in umgekehrter Reihe, vom höchsten Drucke allmählich zu dem niedrigsten herabgehend, wiederholt. Statt der Absorption muß hier durch die kleinen Druckschwankungen die Ausscheidung des vorher absorbierten Gases befördert werden. Die arithmetischen Mittel der Resultate zahlreicher Versuchsreihen, sowohl in aufsteigender, als auch in absteigender Ordnung, dienten dann zur Berechnung der Sättigungskoeffizienten, für welche folgende Definition geltend ist.

Der dem Drucke P^1 Atmosphären entsprechende Sättigungskoeffizient ist die in Kubikcentimetern bei 0^0 und 1 Atmosphäre gemessene Gasmenge, welche zur Sättigung 1 cm^3 Flüssigkeit unter dem Drucke P^1 notwendig ist.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Wroblewskischen Untersuchungen.

Aus diesen Zahlen ergeben sich die beiden folgenden Gesetze für die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser:

1. Wenn die Temperatur konstant bleibt und der Druck wächst, so wächst der Sättigungskoeffizient bei weitem langsamer als der Druck und nähert sich einem Grenzwerte.

P Druck in Atmo- sphären	S Sättigungskoeffizient		S P	
	bei 0°	bei 12·43°	bei 0°	bei 12·43 °C
1	1·797	1·086	1·797	1·086
5	8·65	5·15	1·730	1·030
10	16·03	9·65	1·603	0·965
15	21·95	13·63	1·463	0·909
20	26·65	17·11	1·332	0·855
25	30·55	20·31	1·222	0·812
30	33·75	23·25	1·124	0·775

2. Wenn der Druck konstant bleibt, so wächst der Sättigungskoeffizient, wenn die Temperatur sinkt.

Das Vorhandensein eines Grenzwertes der Löslichkeit läßt sich aus der Erscheinung schließen, daß die flüssige Kohlensäure sich mit Wasser nicht mischt. Die Maximalgrenze der Sättigung ist daher bald hinter 30 Atmosphären bei 0° C. zu suchen. Es folgt daraus, daß die Löslichkeit der flüssigen Kohlensäure im Wasser nicht wesentlich größer ist, als die der gasförmigen, bei einem Drucke, welcher nahe vor dem Verflüssigungspunkte liegt, wenn nicht das Volumen, sondern das Gewicht des Körpers in Betracht kommt. Über die Löslichkeit der flüssigen Kohlensäure bei Drucken, welche über 36 Atmosphären liegen, wurden bisher noch keine Untersuchungen angestellt.

Das Vorkommen der Kohlensäure in der Natur.

Unter den Stoffen, woraus das Weltall gebildet ist, und besonders unter denen, welche unseren Erdball und dessen Zubehör zusammensetzen, tritt die Kohlensäure in großen Mengen auf. Sie kommt zum Teil im freien Zustande vor; am meisten ist sie aber im gebundenen Zustande in den Gebirgsschichten der Erde vorhanden.

Die freie Kohlensäure. Die ungebundene Kohlensäure findet sich sowohl in der Lufthülle als auch im Erdinnern selbst.

Die Atmosphäre, die etwa 10 Meilen hohe Lufthülle, welche die Erdkugel umgibt, besteht der Hauptmenge nach aus den beiden Gasen Sauerstoff und Stickstoff, denen noch in geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und die in neuester Zeit entdeckten Gase Argon, Krypton, Xenon, Neon, Helium beigemischt sind. Auch kommen an manchen Stellen zeitweise noch Spuren von Schwefelwasserstoff, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff, Salpetersäure und Ammoniak in der Luft vor. Abgesehen von geringen Schwankungen, enthält die atmosphärische Luft

an Sauerstoff 20·93 Volumprocente oder 23·13 Gewichtsprocente
 " Stickstoff 79·07 " " 76·87

Der sehr veränderliche Gehalt an Wasserdampf hängt von der Temperatur der Luft ab und schwankt zwischen 2 bis 50 g im Kubikmeter.

Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure ist keine gleichmäßige. Während die Landluft im Durchschnitt 0·04% Kohlensäure enthält, hat die Seeluft davon durchschnittlich nur 0·03%. An den Stellen der Erdoberfläche, wo freie Kohlensäure sich mit der Luft mischt, ist der Gehalt an diesem Gase größer. Obwohl auf der Erdoberfläche zahlreiche Bildungsquellen für Kohlensäure vorhanden sind und namentlich durch Verbrennung, Verwesung und Gärung organischer Stoffe, durch Exhalationen der Vulkane und Gasquellen, durch den Atemungsprozeß der lebenden Geschöpfe große Mengen davon in die Luft gelangen, so vermehrt sich der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre doch nicht, weil im Haushalte der Natur, hauptsächlich durch die Vegetabilien, entsprechende Mengen davon verbraucht und der Luft entnommen werden.

Wenn auch der Gehalt an Kohlensäure in der atmosphärischen Luft nur gering ist, so läßt sich doch das Gesamtgewicht dieses Gases auf 3000 Billionen Kilogramm berechnen.

Im Innern der Erde ist die freie Kohlensäure auch in enormen Mengen vorhanden. Sie bildet daselbst einen Bestandteil mancher Gesteinsarten, wie Gneis, Granit u. a., in denen sie in komprimierter Form, in flüssigen Tröpfchen

eingeschlossen ist. Nach Maßgabe der Analysen ist die Menge der im Erdinnern eingeschlossenen freien Kohlenäure eine außerordentlich große und nie zu erschöpfende, obwohl alle Kohlenäureexhalationen an der Erdoberfläche, alles Gas der Säuerlinge diesen Vorräten entstammten.

Man nimmt noch vielfach an, daß die freie Kohlenäure in den Gesteinschichten auf irgend eine Weise immer vom neuen gebildet werde. Manche sind der Meinung, daß durch Einwirkung einer stärkeren Säure die Kohlenäure aus den Karbonaten ausgetrieben würde. Aber freie Säuren sind in solchen Massen in der Erde nicht vorhanden. Auch kommen unter den enormen Druckverhältnissen, welche im Erdinnern maßgebend sind, die uns bekannten chemischen Vorgänge nicht zur Geltung. Durch starke Hitze wird die Kohlenäure bei dem hohen Druck aus den Karbonaten nicht mehr ausgetrieben. Es bleibt nur noch die Annahme übrig, daß in der Erde die freie Kohlenäure fertig gebildet und mit den Mineralpartikeln mechanisch gemischt vorhanden ist. Sie war bereits bei der Entstehung des Weltkörpers da und blieb mit den sich verdichtenden und zu einer Kugel sich zusammenballenden Stoffen gemischt. Unter dem hohen Druck befindet sich die Kohlenäure im komprimierten und, wenn die Temperatur es gestattet, flüssigen Zustande und bleibt dajelbst, bis besondere Verhältnisse die Möglichkeit schaffen, daß das Gas nach außen entweichen kann. Solche Verhältnisse treten ein, wenn die Erdrinde durch vulkanische Kräfte, durch Spannungen infolge der Abkühlung und Zusammenschrumpfung der Erdoberfläche stellenweise vielfach zerpalten wird. Da in der Nähe dieser Spalten der auf den Stoffmassen lastende Druck aufgehoben oder erheblich vermindert wird, so vermag die dort vorhandene Kohlenäure in den gasförmigen Zustand überzugehen, in die Erdspalten hinein zu diffundieren und diese Hohlräume anzufüllen. Werden diese Hohlräume durch Bohrlöcher mit der Oberfläche in Verbindung gebracht, so entstehen Gasquellen, welche das hoch gespannte Gas mit heftigem Brausen entweichen lassen.

Wenn die gasführenden Erdspalten in wasserführende Schichten auslaufen, was meistens der Fall ist, so löst die

Kohlensäure sich in dem Wasser auf und gelangt mit diesem in die Quellen und das Grundwasser, welche immer freie Kohlensäure aufgelöst enthalten. Gestatten die Verhältnisse, daß sich Wasser unter höherem Druck mit Kohlensäure sättigt und kommt solches in Quellen zum Ausfluß an der Erdoberfläche, so hat man die Säuerlinge oder Sprudel, welche sofort einen Teil des Gases in die Luft entweichen lassen. Auf dem Wege durch die Gesteinsschichten hat solches Wasser, durch Zersetzung mancher Mineralien, wie Feldspat u. a., durch die Kohlensäure lösliche Salze gebildet, welche sich in dem Wasser aufgelöst haben. Man nennt solche Wässer Mineralwässer und unterscheidet, je nach den darin enthaltenen Mineralsalzen, verschiedene Arten derselben.

Die Tatsache, daß im Erdinnern freie Gase vorhanden sind, wird noch bestätigt durch die Erscheinung, daß an zahlreichen Stellen Stickstoffgas, mit mehr oder weniger Kohlensäuregas gemischt, an der Erdoberfläche exhaliert, wie solches z. B. bei Lippspringe, Inselbad bei Paderborn, Herste bei Brakel, Germete, Deynhaus und vielen anderen Orten Westfalens der Fall ist. Dieser Stickstoff kann nicht auf chemischem Wege in der Erde entstanden sein und auf keine Weise von außen dort hingelangen.

Kohlensäuregasquellen finden sich in Deutschland nur in geringer Zahl; es mögen die von Hönningen am Rhein, von Herste bei Brakel in Westfalen, von Sondra und Salungen am Thüringer Waldgebirge genannt werden. Die tätigen Vulkane hauchen Kohlensäure in bedeutenden Mengen aus. Die Kohlensäureexhalationen, welche nach Ausbruch des Vesuvus bei Neapel dem Erdboden monatelang entströmen, werden mit dem Namen Mofetten (mofetti) bezeichnet.

Sprudelquellen oder Säuerlinge, welche mit Kohlensäure gesättigtes Wasser führen und das Gas beim Ausfluß zum Teil entweichen lassen, sind in großer Menge vorhanden. In Deutschland finden sich solche fast immer in der Nähe solcher Gebirgsgegenden, woselbst vulkanische Bildungen die Sedimentschichten an zahlreichen Stellen durchdrungen haben. Wir wollen diese Gegenden einzeln besprechen.*)

*) Siehe Zeitschrift f. d. ges. Kohlensäure=Jnd. 1900.

Das Eifelgebirge. In dem Eifelgebirge ist an vielen Stellen das Sedimentgestein durch ältere Basaltbildungen und auch durch zahlreiche Vulkanen aus der Tertiärzeit durchbrochen. In dem zerklüfteten und durch tiefe Täler der Flüsse und Bäche zerschnittenen Berglande treten an zahlreichen Stellen, am Laacher See, bei Ober- und Niedermendig, bei Burgbrohl, Tönnisstein, Neuenahr, Gerolstein zc., Sauerquellen auf. Die Schieferlagen des hier vorherrschenden Devons sind für Wasser fast undurchdringlich. Das wasserführende Gestein bilden die von dem Schiefer eingeschlossenen, vielfach zerpaltenen Quarzitschichten; auch in zahlreichen Spalten hat das Wasser Wege gefunden.

Wenn solche Wasseradern oder wasserführende Schichten angebohrt werden, so entsteht im Bohrloch ein Hervorsprudeln des bei dem hohen hydrostatischen Druck mit Kohlensäure gesättigten Mineralwassers, welches, gemischt mit den sich auscheidenden Gasblasen, hoch in die Luft geschleudert wird.

Im Westerwaldgebirgslande treten zahlreiche Basaltbildungen gruppenweise auf, und sind diese zweifellos die Stellen, an denen die Kohlensäure aus dem Innern hervorbringt, um von dem Wasser, dem sie begegnet, absorbiert zu werden. Da der Westerwald weniger tiefe Einschnitte hat, so treten die Kohlensäurequellen nur vereinzelt in den Tälern der größeren Flüsse auf. In Hönningen am Rhein dringt die Kohlensäure gasförmig am Abhange des Gebirges in bedeutender Menge hervor. Auch durch Tiefbohrung sind daselbst mehrere mächtige Sprudel aufgeschlossen, ebenso bei Rheinbrohl und am Siebengebirge. Kleinere Sauerquellen finden sich am Rheinufer an verschiedenen Stellen. Die Sauerlinge an der Lahn und deren Mündung bei Ems, Fachingen, Geilnau, Niederselters, Oberlahnstein, Braubach zc. entstammen auch dem Westerwald, da die wasserführenden Quarzitschichten des Mitteldevons in nordöstlicher Richtung streichen und dadurch eine Verbindung der Basaltgruppen des Westerwaldes mit den Quellpunkten hergestellt wird. Der große Sprudel zu Oberlahnstein liefert in 24 Stunden 6,000.000 l Kohlensäuregas.

Taunus- und Vogelsgebirge. Das Taunusgebirge hat auch Kohlensäurequellen, welche an den tiefer ein-

schneidenden Flußtälern zum Vorschein kommen. Es seien hier nur die Quellen von Zollhaus, Kiderich und Langenschwalbach namhaft gemacht. Die am Ostrande des Taunus vorkommenden, teilweise recht reichen Kohlensäurequellen von Nauheim, Schwalheim, Friedberg, Großkarben, Bilbel u. a. haben in dem vulkanischen Vogelsgebirge zweifellos ihren Ursprung. In Nauheim entspringen die Quellen in dem vielfach zerklüfteten Stringozephalenkalk des Mitteldevons. Vom Vogelsgebirge aus bildet der Zechsteinkalk des Untergrundes wahrscheinlich die wasserführenden Schichten, durch welche die Säuerlinge talwärts nach den verschiedenen Ausflußstellen in der Wetterau und auch nach Nauheim geführt werden.

Rhöngebirge. Das Rhöngebirge besteht aus einer Gruppe basaltischer, phonolithischer und selbst trachytischer Regel auf der flachen Wasserscheide zwischen dem Weser- und Maingebiet, welche Muschelkalk, Buntsandstein und Zechstein durchbrechen und deren Kuppen meistens auf Muschelkalk und Buntsandstein ruhen. Die Kohlensäure führenden Wässer des Rhöngebirges gelangen in den durchlässigen Schichten des Zechsteins talabwärts in das Maingebiet. Die Quellen von Rissingen haben, wie durch das 584 m tiefe Bohrloch konstatiert wurde, ihren Ursprung im Zechstein und gelangen teilweise durch Spalten des Buntsandsteines nach oben.

Das hessische Bergland und das östliche Westfalen. Dieses Gebiet beginnt südlich vom Wesergebirge und reicht von da zwischen der Thüringer Mulde und dem rheinischen Schiefergebirge bis zur Rhön und zum Vogelsgebirge. Fast dieser ganze Landstrich gehört dem Quellengebiet der Weser an. Er ist ein gegen 300 m erhobenes Plateau, welches hie und da von Einzelbergen überragt und vielfach von Tälern durchschnitten wird. Die Hauptmasse dieses Plateaus besteht aus Buntsandstein, unter dem nur vereinzelt Zechstein, Rotliegendes und Grauwacke hervortreten. Darüber lagern in beschränkter Ausdehnung Muschelkalk, Kruper und Braunkohlegebilde und nur am nordwestlichen Rande auch Glieder der Kreidegruppe. Alle diese Schichten sind vielfach durchsetzt von Basalt, der darüber zu Regelfbergen aufragt.

Durch größeren Umfang und Höhe zeichnen sich unter den Basaltbergen der Meißner bei Groß-Almerode und der Habichtswald bei Kassel aus. Da das ganze Terrain eine schwache Neigung nach Norden hat und auch die Schichten eine große flache Mulde mit seitlich erhobenen Rändern und allmählichem Einfallen nach Norden bilden, so müssen die in den durchlässigen Gesteinschichten sich sammelnden Wässer in nördlicher Richtung sich langsam bewegen, um schließlich mit dem Grundwasser der norddeutschen Ebene sich zu vermischen. Das ganze Gebiet ist sehr reich an Kohlensäure, welche leider an den meisten Stellen mehr oder weniger stark mit Stickstoff verunreinigt ist. Eine große Gebirgsspalte ist offenbar in dem Bergrücken von Volkmarßen über Driburg nach Bad Meinberg im Lippeischen vorhanden. An einzelnen Stellen derselben, z. B. bei Germete, Boneberg, Driburg, Schönberg, Vinsebeck, klappt das Gebirge stark auseinander und läßt die tiefer liegenden Schichten des Buntsandsteines zwischen den umschließenden Talrändern von Muschelkalk und Keuper zutage treten. An anderen Stellen, z. B. bei Herste, Hinnenburg bei Brakel und Pyrmont wiederholen sich solche Durchbrüche in ähnlicher Weise. An allen erwähnten Stellen treten Kohlensäure und Stickstoff haltende Quellen auf. In Herste wurde eine außergewöhnlich starke Gasquelle in 120 m Tiefe im zerpaltenen Buntsandsteingebirge verbohrt, welche enorm große Mengen chemisch reinen Kohlensäuregases unter starker Pression in die Luft ausbläst. In Pyrmont tritt außer mehreren Säuerlingen auch eine schwache Gasquelle auf.

Die bedeutenden Kohlensäuregasquellen an beiden Seiten des Thüringerwaldgebirges, bei Sondra und bei Salzungen dürften auch den erwähnten vulkanischen Gebieten entstammen, und zwar erstere dem hessischen Berglande, die andere dem Rhöngebirge. Viele Meilen lange Gebirgsspalten führen das Gas an diese hochgelegenen, wasserfreien Stellen, woselbst eine Absperrflüssigkeit die Ausgänge nicht verstopft.

Raube Alp. Am nordwestlichen Rande der schwäbischen Alp entspringen in den tieferen Einschnitten des württembergischen Landes Säuerlinge, welche Veranlassung zu erfolgreichen Bohrungen auf Kohlensäure bei Gych, Niedernau u. a.

gegeben haben. Es wiederholt sich auch hier, wie an den bisher erwähnten Stellen die Erscheinung, daß Basalt- und Phonolithkegel, welche Jura und Trias des Hogaus vielfach durchbrechen, in nächster Nachbarschaft der Kohlensäurequellen sich befinden, und daß die wasserführenden Gebirgsschichten von den vulkanisch durchbrochenen Stellen nach den Quellenpunkten hinführen.

Das böhmische Mittelgebirge, Sudeten und Karpathen. Die große Zone von Basaltkuppen und jüngerem Eruptivgestein, welche Deutschland von der Eifel bis Schlesien durchzieht und in den Sudeten und Karpathen sich bis Siebenbürgen fortsetzt, ist im böhmischen Mittelgebirge, in der Gegend von Glatz, in Mähren, Ungarn und Siebenbürgen, von zahlreichen Säuerlingen begleitet, welche mit den vulkanischen Bildungen zweifellos in Beziehung stehen. Franzensbad, Marienbad, Tepliz, Bilin, Grafenort im Glazerlande, Domstadt in Mähren und mehrere Orte in Ungarn besitzen Kohlensäurequellen, welche in der Nähe jener Zone entspringen.

In Frankreich treten Säuerlinge in der Auvergne, auch hier in der Nähe von vulkanischen Bildungen, auf. Auch in Italien ist Kohlensäure zu finden. In den übrigen Ländern Europas sind Quellen, welche dieses Gas dem Erdboden entströmen lassen oder in Wasser gelöst, zutage bringen, nicht vorhanden.

Die gebundene Kohlensäure.

Die im Wasser aufgelöste Kohlensäure bringt in den Gebirgsschichten, welche sie durchdringt, bedeutende Veränderungen hervor. Sie vermag durch Verwitterung die Felsarten zu zerstören, Silikate und Schwefelmetalle zu zersetzen und mancherlei Stoffe im Wasser zur Auflösung zu bringen. Einen Teil dieser aufgelösten Mineralien scheidet sie an anderen Stellen wieder aus, neue Gesteinsbildungen bewirkend, ein anderer Teil bleibt in dem Wasser gelöst und gelangt so in das Grundwasser oder mit den Quellwässern in die Flüsse und in das Meer.

So wirkt die Kohlensäure in der Erdrinde überall da, wohin sie mit dem Wasser dringt, zersetzend und umgestaltend.

Die ungeheuer großen Massen der kohlensauren Verbindungen (Karbonate), welche in dem Gestein der Erde vorhanden sind, haben ihre Entstehung der im Wasser gelösten Kohlensäure zu verdanken. Diese Mineralien, in welchen die Kohlensäure im gebundenen Zustande vorhanden ist und welche einen beträchtlichen Teil der Erdschichten ausmachen, sollen nachstehend beschrieben werden.

Die Alkalikarbonate. Die Karbonate der Alkalien sind sehr oft Bestandteile der Mineralwässer. Im trockenen Zustande treten nur die beständigeren, an der feuchten Luft nicht zerfließenden Natriumkarbonate auf. Die Soda von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ findet sich in nadeligen Beschlägen und Krusten, zuweilen auch in fußdicken Lagern auf dem Erdboden. Andere noch vorkommende Natriumkarbonate sind: Thermonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Trona $2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und Gaylüssit $\text{NaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Kalziumkarbonate (CaCO_3). Die Kalziumkarbonate treten in kolossalen Massen und in großer Mannigfaltigkeit der Formen in den Erdschichten auf. Sie setzen nicht nur weit ausgedehnte und mächtig in die Höhe gestreckte Gebirgszüge zusammen, sondern bilden auch das gewöhnlichste Ausfüllungsmittel der Gebirgsspalten und -Höhlungen. Der Kalkfels bildet derbe, körnige, oolithische, dichte bis erdige Massen, welche seltener im reinen Zustande vorkommen und meistens durch chemische Beimischungen von Magnesium-, Eisen- und Mangankarbonaten nebst Kieselsäure, sowie durch mechanische Beimengungen von Tonerde, Sand, Eisenoxyd, Kohle und Bitumen verunreinigt sind.

Der Kalkstein und Kalkspat bilden den größten Teil der Sedimentsformationen. Je nach der Struktur und den Verunreinigungen werden eine Reihe von Varietäten unterschieden. Der gemeine Kalkstein setzt in der Grauwacke, im Zechstein- und Kohlengebirge, im Lias und im Jura mächtige Gebirge zusammen. Der erdige Kalkstein oder die Kreide bildet in der oberen Kreideformation Feuerstein einschließende Ablagerungen, welche in ihren unteren Lagen in Kalkmergel und in kalkhaltigen Sandstein übergehen. Der oolithische Kalkstein oder Rogenstein ist aus kleinen rundlichen

Körnern zusammengesetzt. Der poröse oder röhrlige Kalk (Kalktuff, Travertin, Duckstein etc.) bildet feinerdige, poröse, blasige oder röhrlige Massen, welche sich in beträchtlichen Lagern an den Ufern von Kalkwasser führenden Flüssen absetzen und auch heute noch entstehen.

Nach der Art der Verunreinigungen werden Kieselkalk, Sandkalk, Mergelkalk, Eisenkalkstein, Stinkkalk und dolomitischer Kalkstein unterschieden.

Das chemisch reine Kalziumcarbonat, CaCO_3 , ist aus 56 Gewichtsteilen Kalkerde und 44 Gewichtsteilen Kohlensäure zusammengesetzt. Es kristallisiert im rhomboedrischen Systeme in zahlreichen Kombinationen. Der derbe Kalkstein zeigt beim Zerschlagen einen mehr oder minder deutlichen muscheligen Bruch. Seine Härte ist = 3, sein spezifisches Gewicht = 2.6 bis 2.8. In reinem Wasser ist er unlöslich, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Essigsäure, Salz- und Salpetersäure lösen den Kalkstein, selbst in Stücken, unter starker Entwicklung von gasförmiger Kohlensäure auf. Durch Schwefelsäure wird feingepulverter Kalkstein unter Austreibung der Kohlensäure in unlösliches Kalziumsulfat (Gips) umgewandelt.

In der Glühhitze verliert das Kalziumcarbonat die Kohlensäure und verwandelt sich in Kalziumoxyd (gebrannten Kalk), das man in großen Mengen zur Bereitung von Mörtel herstellt. Der erhitzte Kalkstein beginnt, nachdem die Feuchtigkeit ausgetrieben ist, in der Rotglut sich zu zersetzen. Die vollständige Austreibung der Kohlensäure erfolgt erst in der Weißglut, wenn die freier werdende Kohlensäure entweichen kann. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf kann die Kohlensäure schon in der Rotglut vollständig ausgetrieben werden. Durch das Brennen verliert der Kalkstein zirka 40% an Gewicht, aber nur 10 bis 20% an Volumen. Das spezifische Gewicht des gebrannten Kalkes ist geringer als das des Kalksteines. Mit 32% Wasser verbindet sich der gebrannte Kalk unter starker Erhitzung, Volumvergrößerung und Entwicklung eines laugenartigen Geruches zu Kalziumhydrat (CaH_2O_2), einer weißen, staubförmigen Masse.

Der Marmor ist ein Kalkstein von kristallinischförmiger Beschaffenheit, der sich im kristallinischen Schiefer-

gebirge und in den alten Formationen in Lagern von oft bedeutender Mächtigkeit vorfindet. Sowohl die Größe des Kornes als auch die Farbe des Mineralen sind sehr verschieden. Marmorlager finden sich in Griechenland, Italien (Carrara), in den Tiroler und Salzburger Alpen, im Riesengebirge, in Sachsen, im Fichtelgebirge, an der Bergstraße, im Lahntal und an vielen anderen Orten in fast allen Ländern.

Die Kreide, welche vielfache Verwendung findet, ist aus kleinen Teilen eines schön weißen Kalkcarbonats zusammengesetzt. Zwischen den elliptischen Kalkteilchen liegen sehr kleine mikroskopische Kalkgehäuse von Foramiferen oder Polythalamien und die Reste kleiner Schalenkrebse. In der Kreidemasse sind immer knollige Feuersteinmassen eingeschlossen. Die weiße Kreide bildet das oberste Glied der oberen Kreideformation und tritt in beträchtlichen Gebirgsmassen im Südwesten von England, im Nordwesten von Frankreich, in Dänemark, an der Nordküste Deutschlands auf Rügen, bei Lüneburg, im nordöstlichen Mittelmeer bei Kandia und an anderen Orten auf. Die Schlammkreide wird aus der Rohkreide dadurch gewonnen, daß durch ein Schlammverfahren die Verunreinigungen entfernt werden.

Die Magnesiumcarbonate. Unter diesen sind der Magnesit und der Dolomit für die Kohlenäureindustrie wertvoll.

Der Magnesit ($MgCO_3$) enthält, wenn er von chemisch reiner Beschaffenheit ist, in 100 Teilen 47.5 Teile Magnesia und 52.5 Teile Kohlenäure. Die rhomboedrischen Kristalle haben ein spezifisches Gewicht von 2.85 bis 3.1 und eine Härte von 3 bis 4.5. Am meisten findet sich das Mineral in Massen mit dichtem Gefüge nester- und gangweise im Serpentin. Es tritt auf in Hrubšitz in Mähren, Krennbat in Steiermark, Hall in Tirol, Frankenstein in Schlesien, im Ural, in Siebenbürgen, in Griechenland (Euböa) und an anderen Orten.

Der Dolomit ist eine Doppelverbindung von Kalzium- und Magnesiumcarbonat. Er kommt sowohl kristallinisch als auch mit dichtem Gefüge vor. Er findet sich in den Formationen des verschiedensten Alters, am meisten in der Grau-

wacke, im Zechstein und Jura. Der reine kristallinische Dolomitspat ist wasserhell oder weiß, grau, gelb, braun und grün gefärbt und zeigt Perlmutterglanz. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2·8 bis 2·95, seine Härte 3·5 bis 4. In kalter Essigsäure löst sich Dolomit nicht und mit Salzsäure braust er schwächer auf als der Kalkspat. Der Dolomit enthält 36 bis 40 Teile Magnesiumcarbonat und 54 bis 64 Teile Kalziumcarbonat. Durch farbige Beimengungen, wie Eisenoxyd u. a. wird der Dolomit in mannigfacher Weise gefärbt oder gefleckt.

Der Witherit (Ba CO_3). Das Bariumcarbonat, der Witherit, kommt sowohl in kleinen Kristallen des rhombischen Systemes, als auch in kugel-, knollen-, trauben- oder nierenförmigen Aggregaten und in derben, stängeligen oder körnigen Massen vor. Er findet sich in Gesellschaft von Bleispat, Zinkblende, Eisenspat und Brauneisenerz in verschiedenen Formationen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 4·2 bis 4·3, seine Härte ist = 3 bis 3·5. Das in reiner Beschaffenheit farblose Mineral nimmt bei Verunreinigungen eine weiße, ins Grauliche, Gelbliche oder Grünliche übergehende Farbe an. Die Salzsäure löst den Witherit unter Austreibung der Kohlenäure zu Bariumchlorid auf, in dessen Lösung Schwefelsäure einen weißen Niederschlag des unlöslichen Bariumsulfats erzeugt. In 100 Teilen sind 77·7 Teile Bariumoxyd und 22·3 Teile Kohlenäure enthalten.

Der Strontianit (Sr CO_3). Dieses Mineral, dessen spezifisches Gewicht 3·6 bis 3·8, bei 3·5 Härte, beträgt, ist in 100 Teilen aus 70 Teilen Strontianerde und 30 Teilen Kohlenäure zusammengesetzt. Es kristallisiert meistens in rhombischen Säulen. Die Farbe und der Glanz sind denen des Witherit ähnlich. In Salz- und Salpetersäure löst sich der Strontianit unter Aufbrausen der Kohlenäure zu Strontiumchlorid, und verdünnte Schwefelsäure erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von Strontiumsulfat. Der Strontianit, der auch in derben Massen austritt, findet sich in Erzgängen in Gesellschaft von Bleiglanz, Kalkspat u. in verschiedenen Formationen. Im Kreidekalk bei Hamm in Westfalen tritt er in größeren Massen auf und wird daselbst bergmännisch

gewonnen, da dieses Mineral in den Zuckerfabriken Verwendung gefunden hatte.

Der Eisenspat (Fe CO_3). Das Eisenorydulkarbonat kommt in der Natur als Spateisenstein vor. Dieses Mineral ist bei reiner Beschaffenheit aus 62 Teilen Eisenorydul und 38 Teilen Kohlensäure zusammengesetzt. Es findet sich aber selten in dieser Reinheit, sondern ist fast immer mit Mangan-, Magnesium- und Kalziumkarbonat verunreinigt. Meistens ist es kristallinisch, nach den Flächen des Rhomboeder spaltbar; häufig tritt es aber auch in derben, körnig-kristallinischen Massen auf und zuweilen in rogensteinartigen Aggregaten und Knollen. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 2.9 bis 4, die Härte zwischen 3.5 und 5. In Salz- und Salpetersäure löst sich der Eisenspat zu grünlichen Flüssigkeiten unter Aufbrausen der Kohlensäure. In diesen Eisenorydulösungen erzeugt Galläpfeltinktur eine schwarze Färbung, Ammoniak einen grünlichen, bald gelbbraun werdenden, Kaliumeisenchyanür einen grünlichweißen, blau werdenden Niederschlag. Auch in Schwefelsäure löst sich Spateisenstein unter Austreibung von Kohlensäure zu Eisenorydulsulfat oder Eisenvitriol.

Die Karbonate der übrigen schweren Metalle treten in der Natur nicht in so großen Mengen auf, daß sie für die Kohlensäureindustrie Bedeutung haben könnten. Wir wollen uns daher darauf beschränken, nachstehend ihre Namen und chemischen Formeln anzugeben:

Manganspat = Mn CO_3 , mit 61.7% Mn O und 38.3% CO_2 ;

Zinnspat = Zn CO_3 , mit 64.5% Zn O und 35.5% CO_2 ;

Weißbleierz = Pb CO_3 , mit 83.53% Pb O und 16.47% CO_2 ;

Malachit = $\text{Cu CO}_3 + \text{Cu (OH)}_2$, mit 72% Cu O , 20% CO_2 und 8% $\text{H}_2 \text{O}$;

Kupferlasur (Bergblau) = $2 (\text{Cu CO}_3) + \text{Cu (OH)}_2$;

Bismutspat = $4 \text{Bi O}_3 + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}$;

Zinkblüte = $3 \text{Zn CO}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$;

Urankarbonat = $\text{U CO}_3 + \text{Ca CO}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$;

Nickel smaragd = $3 \text{Ni CO}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$;

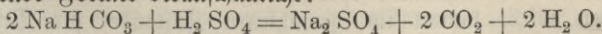
Lanthanit = $\text{La CO}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$.

Die künstliche Erzeugung der Kohlenäure.

Nachdem die flüssige Kohlenäure ein bedeutender Handelsartikel geworden ist, hat man sich bemüht, zur Herstellung dieses Materiales in reiner Beschaffenheit Verfahren ausfindig zu machen, welche die gasförmige Kohlenäure recht billig liefern. Nachstehend sollen die bisher bekannt gewordenen Gewinnungsmethoden beschrieben werden.

Herstellung der gasförmigen Kohlenäure aus Karbonaten durch Säuren.

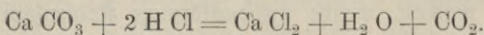
Aus den Karbonaten der Alkalien und alkalischen Erden ist die Kohlenäure am leichtesten durch Säuren auszutreiben. Dieses einfache Verfahren, welches früher ausschließlich zur Anwendung kam, ist heute für den Fabrikbetrieb nicht mehr geeignet, da die Herstellungskosten zu groß sind. Nur in kleinen Apparaten in chemischen Laboratorien erzeugt man die Kohlenäure noch in dieser Weise. Da bei wissenschaftlichen Experimenten die Kosten keine große Rolle spielen, so benutzt man von den Alkalikarbonaten das Natriumkarbonat, aus dem man durch eine Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, die Kohlenäure in einem Gasentwicklungsapparate austreibt. Der dabei vor sich gehende chemische Prozeß wird durch nachstehende Formel veranschaulicht:



Statt der Alkalikarbonate kann man eben so gut die billigeren Karbonate der alkalischen Erden verwenden und wurde in den Fabriken von künstlichen Mineralwässern früher auch in dieser Weise verfahren. Besonders dienten die Kalzium- und Magnesiumkarbonate, namentlich Marmor, Kalkspat,

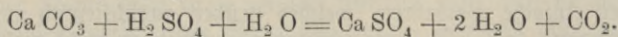
Schlammkreide, Magnesit und Dolomit zur Erzeugung der Kohlensäure und wurde diese durch die billigsten Mineral-säuren, Schwefel- und Salzsäure, aus den Carbonaten aus-getrieben. Die Kalziumcarbonate mit festem Gefüge, wie Kalkspat, Marmor, wurden durch Salzsäure, die Schlamm-kreide und der gemahlene Magnesit durch Schwefelsäure zersetzt.

Marmor von reinsten Beschaffenheit enthält 44% Kohlensäure und 56% Kalkerde. Salzsäure von 20° B \acute{e} . hat 32% Chlornasserstoff; es sind daher zur Zersetzung von 100 Teilen Marmor 228 Teile Salzsäure erforderlich. Der chemische Prozeß geht bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung vor sich:



Während die Kohlensäure (CO₂) unter Aufbrausen ent-weicht, bleibt ein Salz, das Kalziumchlorid, in der Flüssigkeit gelöst. Aus 1 kg Kalziumcarbonat (Marmor, Kalkspat) werden auf diese Weise 440 g oder 220 l Kohlensäuregas gewonnen.

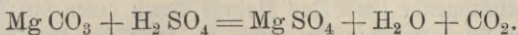
Bei Anwendung von Schlammkreide und Schwefelsäure ist der Prozeß folgender:



Es entsteht hier kein lösliches Salz, sondern der in Wasser unlösliche und in Form eines weißen Schlammes sich ausscheidende Gips (Ca SO₄). Da dieser Wasser chemisch bindet, so muß hiervon der Schlammkreide eine genügende Menge vorher zugemischt werden, damit der Gipsbrei nicht zu steif wird und die Materialien gehörig durcheinander gerührt werden können.

Der Magnesit, das Magnesiumcarbonat (Mg CO₃), welcher aus Griechenland oder aus Frankenstein in Schlesien bezogen wird, kommt im gemahlene Zustand zur Ver-wendung. Wenn derselbe mit konzentrierter Schwefelsäure und mit kochendem Wasser im bestimmten Verhältnis im Ent-wicklungsgefäße gemischt wird, so entsteht unter Austreibung der gasförmigen Kohlensäure in der Lösung Magnesiumsulfat, aus welchem durch Umkrystallisieren Bittersalz (Mg SO₄ + 7 aq.)

hergestellt werden kann. Man nimmt auf 1 kg Magnesit 1 kg konzentrierte Schwefelsäure und 2 l Wasser. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Hiernach müssen 89·79 Teile Magnesitmehl und 97·82 Teile Schwefelsäure von 66° Bé. mit dem nötigen Wasserzusatz 125·76 Teile wasserfreies Magnesiumsulfat oder 251·48 Teile kristallisiertes Bittersalz ($\text{Mg SO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{O}$) und 48·71 Teile Kohlensäure geben. Da das Magnesitmehl durchschnittlich nur etwa 93% aufschließbares Magnesiumkarbonat enthält, so werden meistens gleiche Teile des Mineralen und der Schwefelsäure genommen.

Die unter Anwendung von Mineralsäuren aus den Carbonaten gewonnene Kohlensäure ist meistens verunreinigt. Wenn aus dem Entwicklungsapparate die Luft nicht sorgfältig durch Kohlensäure verdrängt wird, bevor man das Gefäß verschließt, so fällt das Gas lufthaltig aus. Auch ist in demselben etwas von dem Bitumen des Mineralen, etwas mitgerissene oder flüchtige Säure und Arsen enthalten. Das Arsen ist nicht vorhanden, wenn man arsenfreie Säuren verwendet. Die anderen Verunreinigungen müssen durch Waschen mit Wasser, in dem etwas Soda aufgelöst ist, beseitigt werden.

Gewinnung der Kohlensäure aus natürlichen Quellen.

Die natürlichen Quellen sind entweder Gasquellen oder Sprudel. Um die Kohlensäure aus den Gasquellen aufzufangen, kann man in folgender Weise verfahren. Ist die Quelle nicht kunstgerecht gefaßt, so bringt man an der Ausströmungsstelle ein größeres zylindrisches Gefäß an, durch welches das Gas streicht und aus welchem es mittels einer Luftpumpe abgesogen und den Apparaten, welche es verarbeiten sollen, zugeführt wird. Wenn das Gas kleinere Mengen Wasser mechanisch aus dem Erdboden mitgerissen hat, so kann dasselbe in dem erwähnten Gefäß abgesehen und durch ein besonderes Rohr abgeführt werden. Am besten ist es, in

das Bohrloch der Gasquelle ein starkwandiges Kupferrohr einzubauen und an seinem unteren Ende gegen die Felsfläche stopfbüchsenartig abzudichten. Wenn dann das aus dem Bohrloche herausragende Ende des Rohres durch einen mit Ventil versehenen Kopf verschlossen wird, so kann die Kohlensäure nur ausströmen, wenn das Ventil am Rohrkopf geöffnet wird. Durch Zweigrohre läßt sich dann das Gas überall hinleiten, wo es zu irgend einem Zweck verarbeitet werden soll. Da die gasförmige Kohlensäure mit einem starken Druck entströmt, so kann dieselbe durch angeschlossene Leitungsröhre ohne Pumpen nach weit entfernten Punkten geführt werden.

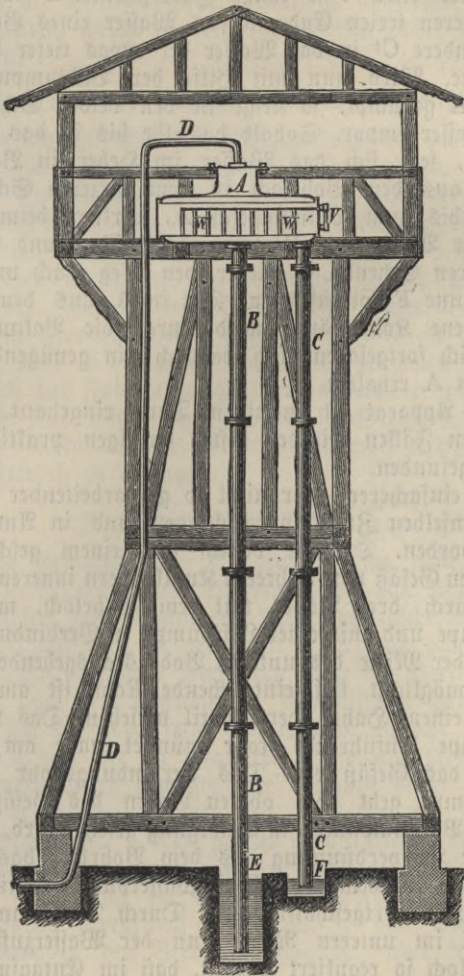
In den Sauerwässern kann man zweierlei Kohlensäure unterscheiden, nämlich die, welche beim Ausfließen aus dem Erdboden sofort gasförmig entweicht, und den Teil, der im Quellwasser gelöst bleibt.

Die erstere ist leicht in folgender Weise zu gewinnen. In dem Erdboden um das Bohrloch herum wird ein Wasserbassin so hergestellt, daß das Bohrrohr im Boden desselben ausmündet und das ausfließende Sauerwasser das Bassin anfüllt, um seitlich durch eine Rinne abzufließen. Wenn nun ein glockenförmiges Blechgefäß mit der offenen Seite in das Wasser des Bassins eingetaucht und befestigt wird, so muß sich die Kohlensäure, welche dem aus dem Bohrloche fließenden Wasser entsprundet, sich unter dieser Glocke sammeln und durch ein Rohr am oberen Boden daselbst ausströmen. Durch angeschlossene Leitungsröhre kann das Gas aus der Glocke nach den Stellen hingeführt werden, wo es verbraucht werden soll.

Um aus dem Quellwasser die gelöst bleibende Kohlensäure, deren Menge dem Volum nach größer ist als die des Wassers selbst, zu gewinnen, sind Apparate erforderlich, deren Einrichtung beschrieben werden soll.

Der Entgasungsapparat des Verfassers wird durch Fig. 53 dargestellt. In einem Vakuum entweicht die im Wasser aufgelöste Kohlensäure. Wenn wir das Wasser der Quelle kontinuierlich durch ein Vakuum führen, so können wir die Kohlensäure aus demselben ausscheiden. Die Röhre B und C bilden einen Heber, in dessen Scheitel ein Vakuum-

Fig. 53.



gefäß A angeordnet ist. D ist das Saugrohr einer Vakuum-
pumpe. Der etwa 7 m lange Heberschenkel B taucht mit
seinem unteren freien Ende in das Wasser eines Bohrloches
ein, der andere C¹ in das Wasser der etwas tiefer liegenden
Abflußrinne. Wird nun mit Hilfe der Vakuumpumpe die
Luft aus A gepumpt, so steigt in den beiden Schenkeln B
und C Wasser empor. Sobald dasselbe bis in das Gefäß A
gelangt ist, setzt sich das Wasser im Heber in Bewegung.
Es fließt aus dem Bohrloch in dem kürzeren Schenkel in
die Höhe bis zum Vakuumgefäß A, verliert beim Durch-
strömen der Windungen W seine Kohlensäure und macht in
dem längeren Schenkel C wieder den Weg nach unten, um
in der Rinne F fortzuströmen. Die in A aus dem Wasser
ausgeschiedene Kohlensäure wird durch die Vakuumpumpe
kontinuierlich fortgesogen und dadurch ein genügend starkes
Vakuum in A erhalten.

Der Apparat ist in einem Turm eingebaut. Er hat
in mehreren Fällen mit den besten Erfolgen praktische An-
wendung gefunden.

Ein einfacherer, aber nicht so gut arbeitender Apparat
ist zu demselben Zweck vorgeschlagen und in Anwendung
gebracht worden. Derselbe besteht aus einem geschlossenen
zylindrischen Gefäß von mehreren Kubikmetern innerem Raum,
welches durch drei Rohre mit dem Bohrloch, mit einer
Wasserpumpe und mit einer Luftpumpe in Verbindung steht.
Das von der Mitte des unteren Bodens ausgehende, in das
Bohrloch möglichst tief eintauchende Rohr ist am oberen
Ende mit einem Hahn oder Ventil versehen. Das nach der
Wasserpumpe hinführende Rohr mündet nahe am unteren
Boden in das Gefäß ein. Das Verbindungsrohr mit der
Vakuumpumpe geht vom oberen Boden des Gefäßes aus.
Wenn die Vakuumpumpe in Bewegung gesetzt wird, so steigt
infolge der Luftverdünnung aus dem Bohrloch das Wasser
in den Kessel, aus dem es durch die Wasserpumpe kontinuierlich
abgesogen und fortgeschafft wird. Durch Drosselung durch
das Ventil im unteren Rohr kann der Wasserzufluß aus
dem Bohrloch so reguliert werden, daß im Entgasungskessel
ein konstantes Vakuum vorhanden bleibt, infolgedessen die

Kohlen säure aus dem einfließenden Sauerwasser entweicht, um durch die Vakuumpumpe beständig abgesogen und nach den Apparaten, welche es weiter verarbeiten sollen, hingedrückt zu werden.

Fabrikmäßige Erzeugung der Kohlen säure.

Als sich am Ende der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts die Zahl der Fabriken in Deutschland, welche sich mit der Herstellung von flüssiger Kohlen säure befaßten, schnell vergrößerte und infolge der Konkurrenz die anfangs hohen Preise für dieses Fabrikat schnell sanken, suchte man nach billigen Verfahren zur Erzeugung reiner gasförmiger Kohlen säure. Im Westen Deutschlands lieferten zwar die natürlichen Quellen dieses Gas billig und in genügenden Mengen, aber in den weiter nach Osten gelegenen Provinzen, wohin sich das Fabrikat wegen der schweren eisernen Transportgefäße nur mit großen Kosten schaffen ließ, war man genötigt, die Kohlen säure an den größeren Plätzen auf billige Weise künstlich zu erzeugen.

Das Douffsche Verfahren.

Die Grundlage der Apparate, welche man anwandte, um die Kohlen säure aus den Feuergasen von Koksöfen oder von Kalköfen auf chemischem Wege auszuscheiden und in reiner Beschaffenheit zu gewinnen, bildet das von Douff in Saint-Denis erfundene Verfahren. Für die Herstellung von Bleiweiß nach dem sogenannten französischen Verfahren gebrauchte der Erfinder reine Kohlen säure, welche billiger zu stehen kam, als die in bekannter Weise aus Erdfarbonaten und Mineralsäuren erzeugte. Er erdachte daher das nachstehend beschriebene, zuerst im Bulletin de la Société d'Encouragement, t. XII, p. 129 veröffentlichte Verfahren.*) Dieses besteht aus drei Theilen:

1. Erzeugung der Gase durch Verbrennen von Koks bei sorgfältig geregelter Luftzutritt, so daß möglichst viel Kohlen säure in den Verbrennungsgasen, aber kein Kohlen-

*) Dingl. Journ. Bd. 177, S. 220.

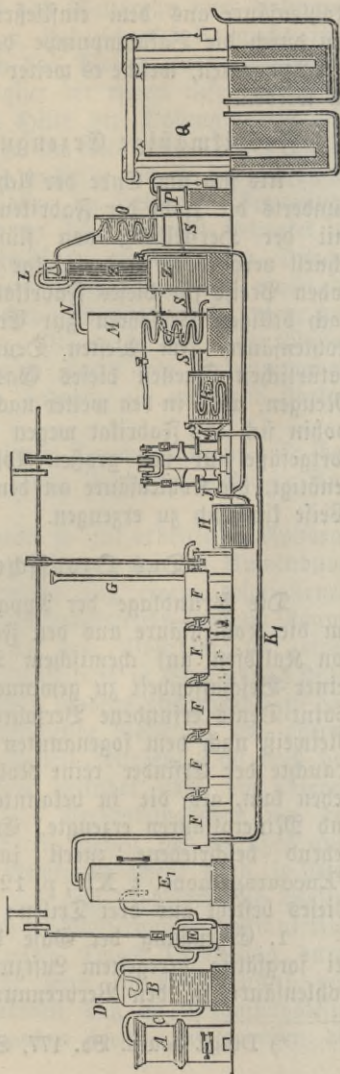
oxydgas vorhanden ist, sowie in der Abkühlung und Reinigung dieser Gase.

2. Absorption eines Teiles der Kohlenäure aus den abgekühlten und gereinigten Gasen durch innige Mischung mit Sodalauge.

3. Auskochen der mit Kohlenäure teilweise gesättigten Lauge zur Austreibung der aufgenommenen reinen Kohlenäure, welche durch Kondensation von den Wasserdämpfen befreit wird und Abkühlen der regenerierten Sodalauge auf die ursprüngliche Temperatur.

Es gelang Drouf, mit dem nachstehend beschriebenen und durch Fig. 54 im Durchschnitt dargestellten Apparate, der noch mit vielen Mängeln und Unvollkommenheiten behaftet ist, reine Kohlenäure zu erzeugen. Die Fabrikationskosten stellten sich aber noch so hoch, daß das Verfahren in der damaligen Ausführung keine dauernde Anwendung finden konnte.

Fig. 54.



In dem Ofen A, welcher aus feuerfesten Ziegeln gemauert und mit einem Mantel aus Eisenblech umhüllt ist, wird zerkleinerter Koks verbrannt. Dieser Ofen ist nach dem Prinzip des Kindlerschen Ofens eingerichtet. Die Luft wird quer durch den unteren Teil einer Koksäule geführt. Die brennende Kokschihte hat solche Dicke, als genügend ist, den Sauerstoff der Verbrennungsluft möglichst zu verzehren, ohne daß eine Reduktion der erzeugten Kohlenäure zu Kohlenoxydgas in dem glühenden Koks erfolgen kann.

Ein Rohr C¹ führt das durch den Brennprozeß erzeugte, glühend heiße Gas in den zylindrischen Behälter B, welcher ungefähr bis zur Mitte mit Wasser gefüllt ist. Dieses dient zur Abkühlung des Koks-gases und zur Reinigung desselben von Flugstaub und schwefliger Säure, welche vom Wasser absorbiert wird. Damit die Waschflüssigkeit immer genügend kühl bleibt, wird durch das Rohr D beständig kaltes Wasser zugeführt, während das erwärmte oben durch ein U-förmig gebogenes Rohr beständig abfließt. Durch Regulierung des Wasserzuflusses wird die Temperatur im Waschgefäße auf $37\frac{1}{2}^{\circ}$ C. gehalten.

Die Bewegung der Gase und der Zug in dem Ofen wird durch die doppelt wirkende Pumpe E bewirkt, welche mittels einer Transmission in Bewegung gesetzt wird. Das in B gewaschene und abgekühlte Gas wird durch das Gebläse E nach dem Rezipienten E¹ gedrückt, woselbst nochmals eine Waschung stattfindet, bevor die Weiterbeförderung nach den Absorbern F vor sich geht.

Die Absorber F sind in einer Reihe aufgestellte, liegende, zylindrische Gefäße, durch deren gemeinschaftliche Achsenlinien mittels Stopfbüchsen eine Welle geführt ist. Auf dieser Welle ist innerhalb jedes einzelnen Gefäßes ein Rührwerk befestigt, welches dazu dient, das Gas mit der Lauge zu mischen. Das Gas gelangt durch Verbindungsrohre von einem Gefäße zum andern, indem es jedesmal durch die Lauge streicht, und aus dem letzten durch das Abzugsrohr G ins Freie.

Zur Absorption verwendet Ozouf eine Sodälösung von 9° Bé. Die Bewegung derselben wird durch die beiden

Pumpen I und I¹ bewirkt. Die Pumpe I¹ befördert die ihr durch das Kühlrohr K zufließende Lauge durch das Rohr K nach dem ersten Mischzylinder F, von wo die Lauge von einem Zylinder zum anderen fließt, dieselben ungefähr zu zwei Dritteln anfüllend, um sich, nachdem sie das letzte Mischgefäß verlassen hat, in dem Reservoir H zu sammeln. Auf diesem Wege wird sie durch die mechanischen Mischvorrichtungen, welche durch eine Transmission in Bewegung gesetzt werden, mit dem Gase in innige Berührung gebracht. Drouf beachtet hier nicht das Gegenstromprinzip. Er würde besser getan haben, die Lauge in den letzten Zylinder F einzuführen und aus dem ersten nach dem Reservoir H wieder abfließen zu lassen.

Aus dem Behälter H wird die bis zu einem gewissen Grade mit Kohlensäure gesättigte Lauge nach dem Röhrenzylinder Z¹ befördert. Dieser ist der obere Teil des zylindrischen Gefäßes Z und bildet mit diesem zusammen den Laugenvorwärmer. Der obere Raum von Z¹ steht mit Z nur durch die in Z¹ befindlichen Röhren in Verbindung. Die Pumpe I befördert die Lauge durch das Druckrohr K in den Raum von Z¹, welcher die Röhren umgibt, füllt diesen ganz an und preßt die mit Kohlensäure gesättigte Lauge durch die Brause I in feinen Strahlen in die einzelnen Röhren, woselbst sie an den Wänden herabfließt und sich in Z sammelt. Das Gefäß Z kommuniziert mit dem Kochgefäß M und steht daher in beiden Gefäßen die Lauge gleich hoch. Mit Hilfe einer Dampfschlange wird nun die Lauge in M erhitzt und beständig im Sieden erhalten. Dadurch wird die absorbierte Kohlensäure ausgetrieben und gelangt diese, gemischt mit Wasserdampf, durch das Rohr N nach Z¹, um von hier in den Röhren von Z¹ aufzusteigen. Durch die herabrieselnde kühle Lauge wird der Wasserdampf kondensiert und die Lauge selbst dadurch bis zum Sieden vorgewärmt. Die ausgetriebene heiße Kohlensäure gelangt aus Z¹ in die Kühlschlange O, woselbst sie abgekühlt und von den letzten Wasserdämpfen befreit wird. Während das Gas durch das Gefäß P und ein Leitungrohr unter die Gasometerglocke Q geführt wird, sammelt sich in P das letzte Kondenswasser,

welches von hier dem Saugrohre der Pumpe I¹ zugeführt wird, damit die Lauge ihre ursprüngliche Konzentration behält.

Die in M abgekochte Lauge fließt etwa in der Mitte des Gefäßes kontinuierlich nach dem Kühler K ab, woselbst sie in der Kühlschlange durch kaltes Wasser auf die ursprüngliche Temperatur gebracht wird. Aus der Kühlschlange fließt sie unmittelbar der Pumpe I¹ zu, welche sie beständig nach den Mischgefäßen befördert.

Obwohl der Droussche Apparat noch viele Mängel hatte und noch recht unvollkommen war, so bildet das Prinzip desselben doch die Grundlage für die Anlagen, welche auf chemischem Wege die Kohlensäure aus Gasgemischen ausscheiden sollen. Der erste, welcher hierfür Vorschläge veröffentlichte und welcher daran dachte, das Droussche Verfahren für die neue Kohlensäureindustrie zu verwerten, war der Verfasser dieses Werkes, welcher bereits im Jahre 1884 einen Plan hierfür ausarbeitete und in seinem bald darauf erschienenen Werke „Die Kohlensäure“ auf S. 132 bis 140 beschrieb. Wir wollen diesen Apparat nach seinem Urheber benennen und nachstehend beschreiben.

Der Lohmannsche Apparat.

Dieser unterscheidet sich von dem Drousschen in folgenden wesentlichen Punkten:

1. Der Kokssofen ist so konstruiert, daß das Brennmaterial in bestimmter Dicke auf einer schiefen Ebene herunterrutscht und auf einem Roste zur Verbrennung kommt.*)

2. Das Koksfeuer wird zur Heizung eines Dampfkessels oder zum Auskochen der Lauge ausgenutzt.*)

3. Die Abkühlung der Koks gas e, deren Haupt hitze bereits an den Dampfkessel abgegeben worden ist, wird in einem Kaltsteinfrubber bewirkt*) und in diesem durch herabrieselndes Wasser gewaschen und von Flugstaub sowie von schwefliger Säure befreit.

4. Die Absorption der Kohlensäure durch die Lauge geschieht entweder dadurch, daß das Gas unter Druck fein

*) Siehe Fig. 19 S. 134 in Lohmanns „Die Kohlensäure“.

zerteilt in die in stehenden Zylindern befindliche Lauge eingepreßt wird,*) oder dadurch, daß man Gas und Lauge in Koksstürmen**) in innige Berührung bringt.

Für das Auskochen der Lauge, sofern es mit Dampf geschieht, ist die Dzouffsche Einrichtung eine recht gute, und ist dieselbe durch später getroffene Veränderungen wohl kaum verbessert worden. Erst später dachte Verfasser daran, die Lauge durch direktes Feuer auszukochen, und war dieses bisher die vorteilhafteste Methode.

Die Kühlung der Lauge führte Dzouf in recht primitiver Weise aus. Die in den jetzt bestehenden Fabriken zur Verwendung kommenden Kühlvorrichtungen sind viel wirksamer und von wesentlich besserer Einrichtung.

Verfasser wies schon von Anfang an***) darauf hin, daß es viel Kraft erfordere, die Koks gas, deren Volumen ein sehr großes ist, durch die Flüssigkeitssäulen der Waschgefäße zu drücken und brachte deshalb den Kalksteinskrubber in Anwendung, welchen alle anderen Konstrukteure bald nachgeahmt haben.

Verfasser ist noch nicht in der Lage, die speziellen Einrichtungen seines Apparates hier mitzuteilen, da ihn Verpflichtungen gegenüber den Inhabern seiner Patente vorläufig darin hindern. Aus den Patentschriften ist aber zu ersehen, daß in einem Kokssofen eigenartiger Konstruktion die für die Fabrikation erforderlichen Koks gas erzeugt werden und daß deren Hitze zur Feuerung eines eigenartig konstruierten Dampfkessels vollständig ausgenutzt wird. Es kann dieser Kessel als Dampf generator zur Erzeugung von Betriebskraft dienen oder auch zum Auskochen der Lauge behufs Austreibung der absorbierten Kohlen Säure verwendet werden. Bei geeigneter Konstruktion der Feuerung und bei Anwendung eines Dampf motors neuesten Systems mit Kondensation reicht dieses Koksfeuer aus, die Kraft sowohl zum Treiben der Verflüssigungsmaschinen als auch des Exhaustors

*) Siehe Fig. 20 S. 137 in Luhmanns „Die Kohlen Säure“.

**) Siehe Fig. 20 S. 137 in Luhmanns „Die Kohlen Säure“.

***) Siehe S. 131 in Luhmanns „Die Kohlen Säure“.

und sämtlicher Pumpen zu erzeugen. Der Laugenkessel wird dann direkt mit Steinkohlen gefeuert.

Um hierbei an Feuerungsmaterial möglichst zu sparen, ist es erforderlich, die Wärme der ausgekochten Lauge oder des durch Kochen erzeugten Wasserdampfes zum Vorwärmen der saturierten Lauge zu benutzen. Es genügt die Wärme des Wasserdampfes (Kochdampfes), um die saturierte Lauge vollkommen bis zur Siedehitze zu bringen und dieselbe kurze Zeit im Sieden zu erhalten, bevor sie in den Laugenkocher einfließt. Die Wärme der siedend heiß aus dem Laugenkessel fließenden abgekochten Lauge wird dann vorteilhaft dazu benutzt, das Speisewasser des Dampfkessels vorzuwärmen.*)

Die Absorption der Kohlenäure aus dem Koks gas geschieht nach der Patentbeschreibung in großen zylindrischen eisernen Gefäßen, welche mit Koksstücken angefüllt sind, in den sogenannten Koks türmen. Die abgekühlte abgekochte Lauge wird auf diese gepumpt und rieselt auf der Koks füllung langsam herab, während das unter einem Siebboden unten eintretende Koks gas den entgegengesetzten Weg macht. Durch die enorm große Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit wird die Bedingung für eine möglichst vollkommene Absorption erfüllt. Dieser Apparat ist verhältnismäßig billig, leistet mehr als jeder andere durch mechanische Kraft getriebene Mischapparat und erfordert für die Mischarbeit selbst keine Betriebskraft.

Die beiden ersten großen Anlagen, welche Verfasser nach seinem System in Erkner bei Berlin und in London (die erste Kohlenäurefabrik in England) selbst ausführte, dienten als Muster für viele andere, welche die Sürther

*) In neuester Zeit sind durch die Firma G. A. Schütz die bei dem sogenannten Koksverfahren zur Verwendung kommenden Apparate so verbessert worden, daß die Hitze des Koks ofens ausreicht, nicht allein die ganze Kraft zum Treiben der Pumpen und der Verflüssigungsmaschinen zu erzeugen, sondern auch noch das Austochen der Lauge behufs Austreiben der absorbierten Kohlenäure zu bewirken. Es ist so möglich geworden, aus 1 kg Koks 1 kg flüssige Kohlenäure, ohne Verwendung eines anderen Brennmaterials als des Koks selbst, zu erzeugen.

Maschinenfabrik nach Erwerbung der Patente diesen folgen ließ und zu immer größerer Vollkommenheit brachte.

Wir werden unten die Beschreibung einer Anlage nach dem sogenannten Koksverfahren folgen lassen, wie sie zuerst in der Kunheimschen Fabrik zu Schönweide bei Berlin zur Ausführung und Anwendung kam. Zuvor wollen wir uns aber mit den Rohstoffen beschäftigen, welche bei diesem Verfahren zur Verwendung kommen.

Der Koks.

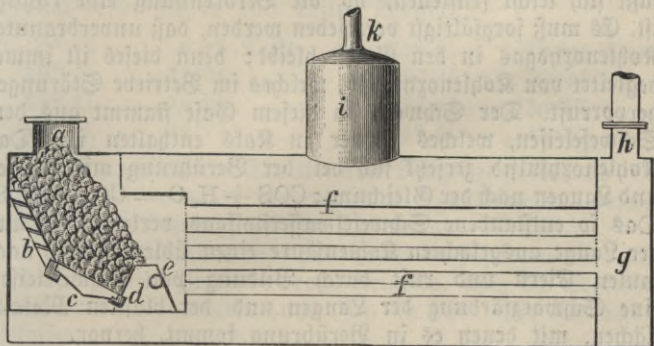
Der Koks, welcher für diese Fabrikation verwendet werden soll, muß folgende Eigenschaften haben. Die Stücke müssen nuß- bis faustgroß und frei von Grus sein. Der Gaskoks hat meistens die richtige Stückgröße und bedarf nur wenig der Zerkleinerung. Jedoch ist dieses Material zuweilen recht weich, weshalb der harte Zechenkoks vorgezogen wird. In allen Fällen ist der Koks nach dem Zerbrechen in kleinere Stücke durch Sieben sorgfältig von dem Grus zu befreien.

Der Koks ist für die Kohlenäuregewinnung um so besser geeignet, je geringer sein Schwefelgehalt ist, daher wird der aus ober-schlesischer und englischer Gaskohle gewonnene Koks den übrigen Sorten vorgezogen. Dann ist auch solches Material zu wählen, dessen Aschengehalt möglichst gering ist. Keinesfalls soll dieser mehr als 10 bis 12% betragen. Auch ist wohl zu berücksichtigen, daß der Wassergehalt nicht außergewöhnlich groß sein darf. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit im Koks beträgt nach längerem Lagern im Trocknen 5 bis 10%; im Regen kann der Wassergehalt auf 18 bis 20% steigen. Hierauf ist beim Einkaufen des Materiales ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Guter Koks entwickelt durchschnittlich eine ebenso große Heizkraft als gute Steinkohle. 1 kg Koks erzeugt 6 bis 7 kg Dampf und entwickelt theoretisch 6500, bei Dampfgeneratoren effektiv 4500 Kalorien Heizkraft. 1 kg Koks gebraucht zur Verbrennung 7.5 bis 8 m³ kalte Luft von 0° und pro Stunde gerechnet 0.004 m² freie oder 0.016 bis 0.02 m²

totale Koksfläche. Das Koksfeuer entwickelt die Hitze auf einem beschränkten Raum, da es keine langgestreckte Flamme erzeugt. Wenn daher die Wärme des KoksOfens zur Erzeugung von Wasserdampf ausgenutzt werden soll, so muß der Dampfkessel so eingerichtet sein, daß auf kurzem Wege oder unmittelbar die Hitze auf die Heizflächen einwirken kann. Das Feuer ist daher direkt mit dem Kessel in Berührung zu bringen oder noch besser in den inneren Höhlungen desselben anzuordnen. Am geeignetsten erscheint ein ausziehbarer Röhrenkessel, in dessen Vorraum die Feuerung so eingerichtet ist,

Fig. 55.



daß die brennende Koks-schicht immer in regelmäßiger Stärke von 25 bis 30 cm erhalten wird und die Roste leicht gereinigt werden können.*)

Am sichersten ist mit einem Generator oder mit einem Halbgasofen, etwa wie der nach Siemens oder Bicheroux, zu arbeiten. In Fig. 55 ist eine solche mit Röhrenkessel verbundene Feuerungsanlage dargestellt. a ist ein Trichter, in welchen die Koksstücke eingeschüttet werden. Im Ofen ruht die brennende Koks-säule auf dem ziemlich steilen Treppengrost b, auf dem gewöhnlichen Rost c und der Feuerbrücke d.

*) Siehe Lohmann „Die Kohlensäure“ Fig. 19, S. 134.

Die Verbrennung der durch die Roste b und c zutretenden Luft geschieht in der Weise, daß die anfangs entstandene Kohlenäure in der dicken glühenden Rostschicht zum Teil zu Kohlenoxydgas reduziert wird. Um dieses vollständig in den Heizröhren des Kessels zu verbrennen, ist in der Feuerbrücke d ein Luftzuleitungsrohr e angeordnet, aus dessen zahlreichen Durchbohrungen Luft in den Ofenraum strömt und sich mit den Feuergasen mischt. Die Luftzuströmung wird so reguliert, daß alles Kohlenoxydgas in den Heizröhren f zu Kohlenäure verbrennt, daß aber der in den Gasen bleibende Überschuß von Luftsaurestoff möglichst gering ist. Durch Beobachtung des Feuers und durch Gasanalysen läßt sich leicht feststellen, ob die Verbrennung eine richtige ist. Es muß sorgfältigst vermieden werden, daß unverbranntes Kohlenoxydgas in den Gasen bleibt; denn dieses ist immer begleitet von Kohlenoxydsulfid, welches im Betriebe Störungen hervorruft. Der Schwefel in diesem Gase stammt aus dem Schwefeleisen, welches immer in Rost enthalten ist. Das Kohlenoxydsulfid zerfällt sich bei der Berührung mit Wasser und Laugen nach der Gleichung: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Das so entstandene Schwefelwasserstoffgas verleiht der aus der Lauge ausgekochten Kohlenäure einen üblen Geruch nach faulen Eiern und ruft durch Bildung von Schwefeleisen eine Schwarzfärbung der Laugen und der blanken Metallflächen, mit denen es in Berührung kommt, hervor.

Die Wände des Raumes für die Rostfeuerung sind an vier Seiten vom Kesselwasser bespült. Die glühend heißen Rostgase treten direkt in die Röhren f f ein, sammeln sich in der Kammer g und gelangen durch das Rohr h nach dem Kalksteinskrubber, hinter welchem der den Zug bewirkende Exhaustor die abgekühlten und gereinigten Gase dem Absorber zuführt.

Die Asche des Rostfeuers kann leicht entfernt und das Feuer selbst ohne Schwierigkeiten von Schlacken befreit werden.

Die Lauge.

Als Material für die Laugen, welche die Kohlenäure der Rostgase chemisch binden sollen, kommen drei Substanzen

in Frage: Soda, Pottasche und Natriumphosphat. Wir wollen deren chemische Eigenschaften im nachstehenden beschreiben.

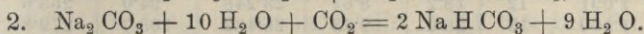
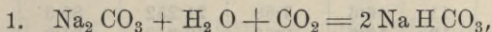
Das Natriumkarbonat.

Die Soda (Na CO_3) ist ein Natriumkarbonat, welches aus dem Kochsalz (Natriumchlorid) fabrikmäßig hergestellt wird. Sie kommt als Kristallsoda ($\text{Na}_2 \text{CO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$) oder als kalzinierte Soda in Pulverform in den Handel. Die Kristallsoda ist reiner als die kalzinierte, welche in bester Qualität immerhin noch einige Prozente fremder Salze enthält. Zu der Absorptionslauge kann man immerhin die 98%ige kalzinierte Soda verwenden. Von dem Natriumkarbonat lösen sich in 100 Teilen Wasser

bei 0° C.	6·97 Teile	bei 25° C.	28·50 Teile
" 10° C.	12·06 "	" 30° C.	37·24 "
" 15° C.	16·20 "	" 38° C.	51·67 "
" 20° C.	21·71 "	" 104° C.	45·47 "

Die nachstehende Tabelle von Lunge zeigt bei 15° C. den Gehalt der weniger konzentrierten Sodälösungen, welche hier in Frage kommen. (Siehe Tabelle auf S. 238.)

Das Natriumkarbonat hat sowohl in Lösungen als auch im kristallisierten Zustande große Neigung, noch ein Molekül Kohlensäure aufzunehmen und sich in das saure Karbonat (Bikarbonat) zu verwandeln:



Zur vollkommenen Bikarbonatbildung ist eine reine gasförmige Kohlensäure erforderlich. Wenn die Kohlensäure stark mit indifferenten Gasen verunreinigt ist, so bildet sich nie das Bikarbonat, sondern nur eine Zwischenstufe zwischen Mono- und Bikarbonat, meistens das $1\frac{1}{2}$ fache Karbonat.

Das Natriumbikarbonat (Na H CO_3) ist ein ziemlich schwer lösliches Salz. 100 Teile Wasser lösen von demselben

bei 0° C.	6·90 Teile
" 5° C.	7·45 "
" 10° C.	8·15 "

bei 15° C.	8·85	Teile
„ 20° C.	9·60	„
„ 25° C.	10·35	„
„ 30° C.	11·10	„
„ 35° C.	11·90	„
„ 40° C.	12·70	„
„ 45° C.	13·55	„
„ 50° C.	14·45	„
„ 55° C.	15·40	„
„ 60° C.	16·40	„

Lunges Tabelle für Sodalösungen.

Spezifisches Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddell	Gew.-Prozent		1 m ³ enthält kg	
			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + 10 a q.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + 10 a q.
1·007	1	1·4	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	2·8	1·33	3·587	13·5	36·4
1·022	3	4·4	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	5·8	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	7·2	3·43	8·251	35·5	95·8
1·045	6	9·0	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	10·4	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	12·0	5·71	15·400	60·5	163·2
1·067	9	13·4	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	15·0	7·12	19·203	76·5	206·4
1·088	11	16·6	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	18·2	8·62	23·248	94·0	253·6
1·100	13	20·0	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	21·6	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	23·2	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	25·0	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	26·8	12·61	34·009	143·0	385·7
1·142	18	28·4	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	30·4	14·24	38·105	164·1	442·4
1·162	20	32·3	15·49	41·79	180·0	485·7
1·171	21	34·1	16·27	43·89	190·5	514·0
1·180	22	36·0	17·04	45·97	201·1	542·6
1·190	23	38·0	17·90	48·31	214·0	577·5
1·200	24	40·0	18·76	50·62	225·1	607·4
1·210	25	42·0	19·16	52·91	237·3	640·3

Hieraus ist zu entnehmen, daß bei einer Absorptionstemperatur von 30 bis 40° C. die Bikarbonatlösung etwa 12% Salz (entsprechend einer 8%igen Sodaaflösung) enthalten kann. Die als absorbierende Flüssigkeit bei der Kohlenäurefabrikation aus den Koks gasen zur Verwendung kommende Sodaaflauge darf demnach nur 8% wasserfreies Natriumkarbonat enthalten. Sie hat bei diesem Gehalt das spezifische Gewicht 1.084 = 11° Bé. Da in Berührung mit 16- bis 18%igem Koks gas sich nur das etwa 1 $\frac{1}{4}$ fache Karbonat bildet, so vermag 1 m³ der Lauge mit 80 kg Na₂CO₃ zirka 8 kg Kohlenäure zu absorbieren. Bei einer stündlichen Produktion von 100 kg Kohlenäure sind daher pro Stunde 12.5, in 10 Stunden 125 m³ Lauge zu bewegen und auszukochen, dann von etwa 40° C. bis zum Sieden zu bringen und zirka 30 m³ Wasser daraus zu verdampfen.

Obwohl eine Bikarbonatlösung schon bei 80° C. lebhaft unter Aufbrausen Kohlenäure frei werden läßt, so haftet dieses Gas doch an Soda um so fester, je mehr die Karbonatstufe sich dem Monokarbonat nähert. Die letzten Teile der absorbierten Kohlenäure können nur durch längeres lebhaftes Sieden ausgetrieben werden. Erfahrungsgemäß muß dabei etwa ein Viertel des Wassergehaltes der Lauge in Dampf verwandelt werden.

Das Kaliumkarbonat.

Das unter dem Namen Pottasche bekannte Kaliumkarbonat (K₂CO₃) ist ein im Wasser leicht lösliches Salz. Die aus den Kalisalzen der deutschen Kaliwerke hergestellte sogenannte „Deutsche Pottasche“ wird in ziemlicher Reinheit mit einem Gehalt von wenigstens 95% K₂CO₃ in den Handel gebracht.

100 Teile Wasser lösen von dem Kaliumkarbonat

bei 0° C. 83.12 Teile

„ 10° C. 88.72 „

„ 20° C. 94.06 „

„ 30° C. 100.09 „

„ 40° C. 106.20 „

bei 50° C.	112·90	Teile
„ 60° C.	119·24	„
„ 70° C.	127·10	„
„ 80° C.	134·25	„
„ 90° C.	143·18	„
„ 100° C.	153·66	„
„ 135° C.	205·11	„

Volumgewicht und Gehalt der weniger konzentrierten Pottaschelaugen bei 15° C. bringt nachstehende Tabelle von Lunge:

Spezifisches Ge- wicht	Raumé	Zwaddel	Prozent K ₂ CO ₃	1 m ³ enthält kg K ₂ CO ₃	Spezifisches Ge- wicht	Raumé	Zwaddel	Prozent K ₂ CO ₃	1 m ³ enthält kg K ₂ CO ₃
1·007	1	1·4	0·7	7	1·172	21	34·4	18·0	211
1·014	2	2·8	1·5	15	1·180	22	36·0	18·8	222
1·022	3	4·4	2·3	23	1·190	23	38·0	19·7	234
1·029	4	5·8	3·1	32	1·200	24	40·0	20·7	248
1·037	5	7·4	4·0	41	1·210	25	42·0	21·6	261
1·045	6	9·0	4·9	51	1·220	26	44·0	22·5	275
1·052	7	10·4	5·7	60	1·231	27	46·2	23·5	289
1·060	8	12·0	6·5	69	1·241	28	48·2	24·5	304
1·067	9	13·4	7·3	78	1·252	29	50·4	25·5	319
1·075	10	15·0	8·1	87	1·263	30	52·6	26·6	336
1·083	11	16·6	9·0	97	1·274	31	54·8	27·5	350
1·091	12	18·2	9·8	107	1·285	32	57·0	28·5	366
1·100	13	20·0	10·7	118	1·297	33	59·4	29·6	384
1·108	14	21·6	11·6	129	1·308	34	61·6	30·7	402
1·116	15	23·2	12·4	138	1·320	35	64·0	31·6	417
1·125	16	25·0	13·3	150	1·332	36	66·4	32·7	436
1·134	17	26·8	14·2	161	1·345	37	69·0	33·8	455
1·142	18	28·4	15·0	171	1·357	38	71·4	34·8	472
1·152	19	30·4	16·0	184	1·370	39	74·0	35·9	492
1·162	20	32·4	17·0	198	1·383	40	76·6	37·0	512

Die Pottasche hat ebenso wie die Soda Neigung, Kohlensäure zu absorbieren und damit höhere Carbonatstufen zu bilden, und zwar entstehen die niederen Carbonatstufen

leichter und das ganz gesättigte Bicarbonat nur bei Gegenwart von reiner Kohlensäure. Umgekehrt findet die Austreibung der aufgenommenen Kohlensäure durch die Hitze um so leichter statt, je mehr die Karbonatstufe sich dem Bicarbonat nähert, während die letzten Teile der absorbierten Kohlensäure nur durch längeres Sieden auszutreiben sind.

Das Kaliumbicarbonat KHCO_3 besitzt eine größere Löslichkeit in Wasser als das Natriumbicarbonat, daher ist auch die Pottaschenlauge der Sodalauge bei der Absorption von Kohlensäure aus Gasgemischen vorzuziehen.

100 Teile Wasser lösen vom Kaliumbicarbonat

bei 0° C.	19·61	Teile
„ 10° C.	23·23	„
„ 20° C.	26·91	„
„ 30° C.	30·58	„
„ 40° C.	34·15	„
„ 50° C.	37·92	„
„ 60° C.	41·35	„
„ 70° C.	45·24	„

Man kann daher bei den in Frage kommenden Absorptionstemperaturen eine Lauge verwenden, welche in 1 m^3 zirka 350 Teile KHCO_3 , beziehungsweise 240 Teile Pottasche enthält und ein spezifisches Gewicht von 1·240 oder 28° Bé. besitzt. Von einer solchen Lauge vermag 1 m^3 zirka 35 kg Kohlensäure aus den Koks gasen zu absorbieren, d. h. ungefähr $2\frac{1}{2}$ mal soviel, als eine Sodalauge von 11° Bé. Man hat daher bei einer Produktion von 100 kg Kohlensäure in 1 Stunde oder 1000 kg in 10 Stunden nur stündlich 3 bis 4 m^3 , in 10 Stunden 30 bis 40 m^3 Lauge von zirka 40° auf 100° zu erwärmen und abzukochen.

Es ist aber sehr zu empfehlen, in der Pottaschenlauge von 20° Bé. noch 8% Soda aufzulösen, da eine gesättigte Salzlösung ein anderes Salz noch aufzunehmen vermag. Je konzentrierter die Lauge ist, um so mehr Kohlensäure wird von derselben aufgenommen. Im praktischen Betriebe zeigte es sich, daß man die Lauge auch unbedenklich konzentrierter verwenden

kann, als die Löslichkeit des Bicarbonats zu gestatten scheint. Es hat dieses seinen Grund darin, daß wir nie eine vollkommen mit Kohlensäure gesättigte Lauge erhalten.*) Wir müssen dieselbe als ein Gemisch von Lösungen des Mono- und Bicarbonats ansehen. Man kann deshalb die Lauge ohne Gefahr des Herauskristallisierens ganz erheblich verstärken und erreicht dadurch den wesentlichen Vorteil, daß nur ein entsprechend geringeres Volumen bewegt und ausgekocht zu werden braucht, und daß die hierzu erforderliche Menge Brennmaterial auch entsprechend kleiner wird.

Das Natriumphosphat.

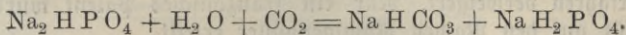
Das einfachsaure Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{HO}_2$) ist das gewöhnliche phosphorsaure Natrium des Handels. Die Kristalle dieses Salzes verwittern an der Luft und schmecken milde salzig. Dieses Phosphat reagiert schwach alkalisch und bläut rotes Lackmuspapier. 100 Teile Wasser lösen von dem wasserfreien Salze (Na_2HPO_4)

bei	0° C.	2.5 Teile
"	10° C.	3.9 "
"	20° C.	9.3 "
"	30° C.	24.1 "
"	40° C.	63.9 "
"	50° C.	82.5 "
"	60° C.	91.6 "
"	70° C.	95.0 "
"	80° C.	96.6 "
"	90° C.	97.8 "
"	99° C.	98.8 "

Eine Lösung des phosphorsauren Natrons hat die Eigenschaft, leicht und begierig gasförmige Kohlensäure auch aus geringhaltigen Gasgemischen zu absorbieren, indem ein Molekül Natron sich mit Kohlensäure zu Natriumbicarbonat

*) Durch tagelanges Einleiten von Koks gas in Monokarbonatlauge erhielt Verfasser nur das 1 1/2 fache Carbonat.

verbindet, während das andere an Phosphorsäure gebunden bleibt. Der Prozeß vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Es entsteht also aus einfachsaurem Phosphat, Wasser und Kohlensäure zweifachsaures Natriumphosphat und saures Natriumkarbonat. Die Lösung reagiert jetzt sauer. Wenn dieselbe erhitzt wird, so tritt schon vor dem Siedepunkte eine Zersetzung ein. Das saure Phosphat treibt die Kohlensäure wieder aus und das ursprüngliche Phosphat bildet sich wieder zurück. Da sich hier von vorneherein das Bikarbonat und keine Zwischenstufe zwischen Mono- und Bikarbonat bildet, so vermag eine Phosphatlösung leichter und erheblich mehr Kohlensäure zu absorbieren als gewöhnliche Soda- oder Pottaschelauge. Auch findet die Zersetzung in der Hitze viel leichter und vollständiger statt, da die Kohlensäure auf chemischem Wege durch die Phosphorsäure ausgetrieben wird.

Da wir es hier mit dem Natriumbikarbonat zu tun haben, so ist auf die geringere Löslichkeit desselben im Wasser Rücksicht zu nehmen. Verwendet man eine 16·7%ige Phosphatlösung, so entstehen durch die Einwirkung der Kohlensäure in der Lauge 10% Natriumbikarbonat und 14·3 Teile zweifachsaures Natriumphosphat, woraus durch Erhitzen 5·24 Teile Kohlensäure auszutreiben sind. 1 m³ Lauge, welche 167 kg reines phosphorsaures Natron enthält, ist demnach imstande, zirka 50 kg Kohlensäure zu absorbieren und beim Erhitzen wieder abzugeben. Es wären demnach bei Anwendung einer Lauge von dieser Konzentration für eine Produktion von 1000 kg Kohlensäure in 10 Stunden 20 m³ Lauge auszukochen.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß die Phosphatlauge in Betreff des Kohlenaufwandes zum Zweck des Austreibens der Kohlensäure sehr vorteilhaft erscheint.

Im großen ausgeführte praktische Versuche, welche Verfasser leider nicht selbst überwachen konnte, ergaben kein so günstiges Resultat als die Versuche im Laboratorium, welche im kleinen Maßstabe äußerst glatt und günstig verlaufen. Die Sache ist wohl wert, noch weiter erprobt zu werden. Dem Verfasser, welcher zuerst den Gedanken hatte,

die Phosphatlauge bei der Kohlensäurefabrikation zu verwenden, wurde leider ein deutsches Patent für ein solches Verfahren verweigert. Nur ein französisches Patent wurde dafür auf den Namen Kommenhöller erteilt.

AbSORPTIONSTEMPERATUR.

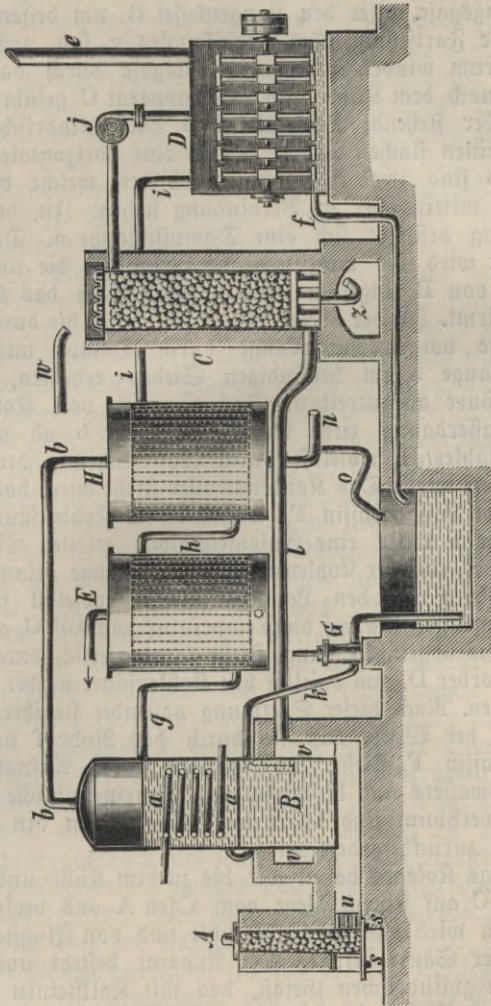
Anfangs war man der Meinung, daß die Absorption der Kohlensäure durch die alkalischen Karbonate am besten bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen müsse. Allein die praktische Erfahrung zeigte, daß sich diese Sache anders verhält. Man fand schließlich, daß bei Temperaturen von 40 bis 50° C. die Kohlensäure am besten von der Lauge aufgenommen wird. Solches ist auch erklärlich, da es sich hier nicht um physikalische Absorption, sondern um einen chemischen Prozeß handelt, bei welchem die Kohlensäure mit dem in der Lösung befindlichen Salze eine Verbindung eingeht. Durch diesen Prozeß wird an und für sich Wärme entwickelt, infolgedessen die Lauge den Absorber um zirka 1° wärmer verläßt, als sie in denselben eingeführt wurde.

Anlage für Kohlensäurefabrikation aus Koksgasen.

Nachdem wir uns mit den Eigenschaften der Materialien bekannt gemacht haben, wollen wir nachstehend eine Anlage für Kohlensäurefabrikation aus Koksgasen, welche zuerst in Nieder-Schönweide bei Berlin ausgeführt und von Konkurrenten nachgeahmt worden ist, ausführlich beschreiben. Fig. 56 stellt diese Anlage in schematischer übersichtlicher Gruppierung der einzelnen Apparate dar.

A ist ein Rindlerscher Ofen, gewöhnlich in der Größe hergestellt, daß pro Tag zirka 120 kg Koks darin verbrannt werden können. Die Dicke der Koks-schicht in der Richtung der durchströmenden Verbrennungsluft beträgt 25 bis 30 cm, die ganze Breite des Ofens im Inneren 40 cm, die Höhe der Koks-säule etwa 100 bis 120 cm. Der Koks wird von oben eingefüllt und die Füllöffnung durch einen gut schließenden Deckel verschlossen gehalten. Der Ofen ist aus feuerfesten Steinen gemauert. Die Roßtstäbe r ruhen auf den Roßt-

Fig. 56.



balken *ss*. Durch den Kanal *u* entweichen die heißen Verbrennungsgase unter den Laugenkessel *B*, um dessen unteren Teil die Fortsetzung des Feuerkanales *v* sich noch einmal ringsherum windet, bevor die Koks gasen durch das Rohr *l* weiter nach dem Kühl- und Waschapparat *C* geführt werden.

Der stehende Laugenkessel *B* hat zylindrische Form, unten einen flachen Boden. Durch eine horizontale Scheidewand *p* sind zwei Abteilungen gebildet, welche durch das Rohr *r* miteinander in Verbindung stehen. In der oberen Abteilung befindet sich eine Dampfschlange *a*. Durch das Rohr *k* wird die auszukochende Lauge in die untere Abteilung von *B* eingeführt und daselbst durch das Koksfeuer vorgewärmt. In der oberen Abteilung wird die durch *r* eingeflossene vorgewärmte Lauge durch Dampf mittels der Heizschlange *a* im beständigen Sieden erhalten, um die Kohlensäure auszutreiben. Das Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf zieht durch das Rohr *b* ab nach dem Röhrenkühler *H*, woselbst durch Wasserkühlung der Dampf kondensiert wird. Das Kondenswasser fließt durch das Rohr *o* nach dem Laugenbassin *F*, während die Kohlensäure durch ein Rohr *n* unter eine Gasometerglocke geleitet wird. Die abgekochte, von der Kohlensäure befreite Lauge gelangt durch das Rohr *g* in den Laugenkühler *E*, woselbst sie durch Brunnenwasser bis auf die Temperatur von 40° C. abgekühlt wird. Die abgekühlte Lauge fließt kontinuierlich durch *h* in den Absorber *D*, um daselbst mit Kohlensäure wieder gesättigt zu werden. Nach dieser Sättigung vollendet sie ihren Kreislauf in der Weise, daß sie durch das Rohr *f* nach dem Laugenbassin *F* fließt, sich daselbst durch Aufnahme des Kondenswassers aus *H* wieder auf die ursprüngliche Konzentration verdünnt und durch die Pumpe *G* in den Laugenkocher *B* zurückbefördert wird.

Das Koks gas haben wir bis zu dem Kühl- und Waschapparat *C* auf seinem Wege vom Ofen *A* aus verfolgt. In demselben wird das Gas abgekühlt und von Flugstaub und schwefliger Säure befreit. Der Apparat besteht aus einem stehenden zylindrischen Gefäß, das mit Kalksteinen von der Größe des Chauffeeschotters angefüllt ist. Etwa 30 *cm* ober-

halb des unteren Bodens befindet sich ein Siebboden, auf dem die Füllung ruht. In den unten freibleibenden Zwischenraum mündet das Rohr 1 ein, welches das Koks gas in den Zylinder bringt, damit es durch den Siebboden und die Kalksteinfüllung emporsteigen kann. Auf diesem Wege begegnet es dem von oben nach unten auf den Steinen herabrieselnden kalten Wasser, an welches es an den ungeheuer vielen Berührungsflächen seine Wärme, den Flugstaub und die schweflige Säure abgeben muß. Es ist nicht gut, den Kalksteinskrubber aus Eisen herzustellen, da die schweflige Säure das Metall bald zerfressen würde. Sehr haltbar ist dieser zylinderförmige Apparat, wenn er aus Ziegelsteinen mit Zementmörtel angefertigt wird. Das Rohr 1 und das Wasserabflußrohr 2 werden dicht eingemauert. Auf einem Kost aus feuerfesten Steinen ruht die Kalksteinfüllung. Den Deckel des Scrubbers bildet eine runde, am besten verbleite Eisenplatte mit aufwärtsstehendem, etwa 10 cm hohem Rande und mit zahlreichen, 2 cm weiten Löchern, in welche nach oben 5 cm hervorragende Röhrchen dicht eingeschraubt sind. Die oberen Schnittflächen dieser Röhrchen liegen genau in einer Horizontalebene. Über jedes der Röhrchen ist ein glockenförmiges, am Rande mehrfach eingekerbtes Gefäß aus Ton oder Blei gestülpt. Fließt nun aus dem Rohre w kaltes Wasser auf den beckenförmigen Metallboden, so rieselt dasselbe durch die zahlreichen Röhrchen auf die Kalksteinfüllung des Scrubbers, während das Gas selbst wegen des absperrenden Wassers durch die Röhrchen nicht entweichen kann.

Der Exhaustor J, welcher den Zug im Ofen A und die Bewegung des Gases im ganzen Apparat bewirkt, saugt das gewaschene und gereinigte Koks gas durch d an und treibt es durch m nach dem Absorber D, woselbst es durch die Lauge eines großen Teiles seiner Kohlensäure beraubt werden soll. Das Kühlwasser, welches aus dem Wasserrohr w ausfließt und mittels der oben beschriebenen Veriefelungsvorrichtung über der Kalksteinsäule verteilt wird, läßt man in solcher Menge durchströmen, daß es beim Abfließen durch z ungefähr eine Temperatur von 40° C. erlangt hat, da es dann am wenigsten Kohlensäure, wohl aber noch genügend

schweflige Säure aufnimmt. Dabei werden die gewaschenen Gase genügend abgekühlt und vom mitgerissenen Flugstaube befreit. Die schweflige Säure wird bei der erhöhten Temperatur von dem Kalkstein und dem gelösten Kalziumkarbonat chemisch gebunden. In Zeiträumen von mehr als Jahresfrist muß die Kalksteinfüllung erneuert werden; in kürzeren Fristen muß Nachfüllung erfolgen und der Kalkstein von der hängen gebliebenen Flugasche gereinigt werden.

Der Absorber D, wohin das gewaschene, noch 40 bis 50° warme Gas geführt wird, hatte ursprünglich eine mechanische Mischvorrichtung, bestehend aus rotierenden Spiralrohren, welche bei jeder Umdrehung ein bestimmtes Quantum eines Gemenges von Gas und Lauge schöpften und in den Windungen durcheinander schleuderten. Jede Spirale bewegte sich in einer Abteilung des Kastens. Der Apparat wirkte zugleich als Luftsauger- und Mischvorrichtung; das Gas wurde nach dem Eintritt in den Absorber gleich von den Schnecken gefaßt, von einer Abteilung nach der nächstfolgenden und schließlich, der Kohlenfäure beraubt, durch das Rohr e in die Luft getrieben. Die Lauge gelangte in entgegengesetzter Richtung von einer Kastenabteilung zur anderen, um aus der letzten, mit Kohlenfäure gesättigt, durch das Rohr f in das Laugenbassin F abzufließen.

Der Exhaustor J war bei diesem Absorber überflüssig.

Der in Fig. 56 im Querschnitt angedeutete Absorber D, welcher später bei dieser Anlage verwendet wurde und sich auch nicht gut bewährte, besteht aus einem langen Kasten aus Eisenblech, welcher überall dicht geschlossen und mit den Rohren m und e für den Ein- und Austritt des Koks gases versehen ist. Durch i tritt die abgekühlte Lauge in den Kasten am einen Ende ein, durchfließt ihn langsam in einer 20 bis 30 cm hohen Schicht und strömt am anderen Ende durch f nach dem Reservoir F. Im Kasten selbst befindet sich eine Anzahl horizontaler Wellen x, welche mittels Riemscheiben in schnell rotierende Bewegung gebracht werden. Jede dieser Wellen ist mit einer größeren Anzahl Speichen versehen, welche an ihren Enden löffelartige Vorrichtungen tragen. Letztere streichen mit schneller Bewegung einige Zentimeter

tief durch die Lauge am Boden des Kastens, zerpeitschen und zerstäuben dieselbe und schleudern die Flüssigkeitstropfen immer dem Gasstrom entgegen.

Da das Mischen von Gas und Lauge in diesem Apparate viel Kraft erforderte und doch keine genügende Absorption bewirkte, so ging man auch von diesem bald ab und ersetzte ihn durch den vom Verfasser in diese Industrie eingeführten Kieselapparat.

Die bei der beschriebenen Anlage zur Verwendung kommenden Apparate wurden immer nur im kleineren Maßstabe hergestellt. Man baute die Koksöfen meist nur so groß, daß täglich etwa 120 *kg* Koks darin verbrannt werden konnten und kombinierte jeden dieser Öfen mit einem Laugenkessel, einem dreiteiligen Schneckenabsorber und den sonstigen zugehörigen Apparaten. Da jeder dieser Apparate nur zirka 150 *kg* flüssige Kohlensäure täglich lieferte, so mußte man zur Erzielung größerer Produktionen eine entsprechende Anzahl solcher Apparate nebeneinander aufstellen. Die Gesamtmenge der erzeugten Kohlensäure sammelte sich in einem gemeinschaftlichen, entsprechend großen Gasometer.

Die Hauptschwäche der beschriebenen Anlage bestand in dem zu großen Verbrauch an mechanischer Kraft und dem recht großen Aufwand von Brennmaterial. Auf 100 *kg* flüssige Kohlensäure waren 150 *kg* Steinkohlen erforderlich. Sehr viel Dampf für Betriebskraft verbrauchten die mechanischen Mischvorrichtungen. Die Hitze des Koksfeuers wurde nur in sehr unvollkommener Weise ausgenutzt, weshalb zum Auskochen der Lauge noch sehr viel Dampf verbraucht wurde, der dem Fabrikessel entnommen werden mußte. An die Ausnutzung der Wärme des im Laugenkessel erzeugten Wasserdampfes und der heißen, aus dem Kocher ablaufenden Lauge zum Vorwärmen der saturierten Lauge hatte man nicht gedacht.

Die Gewinnung der Kohlensäure aus Kalkofengasen.

Während das durch Verbrennen des Koks erzeugte Gas im günstigsten Falle nur 18 Volumprocente Kohlensäure enthält, ist das aus den Kalköfen ausströmende Gas reicher an

diesem Körper. Die chemische Industrie hat zu den Zwecken, bei denen sie die mit anderen indifferenten Gasen gemischte Kohlensäure verwenden konnte, das Kalkofengas vielfach in Anwendung gebracht. Die Ammoniak- und die Zuckerraffinerien, welche früher das Gas aus gewöhnlichen Kalköfen mit seitlichen Feuerungen entnahmen, veränderten ihre Öfen, da dieselben zu geringhaltiges Gas lieferten. Man baute Schachtofen gewöhnlicher Konstruktion, unten mit konisch verengter Kaste, außen von einem dichten eisernen Mantel umgeben, welche nach alter Methode mit einem Gemisch von Kalkstein und Koks beschickt wurden, denn bei diesen wird das Brennmaterial am besten ausgenutzt und an Kohlensäure möglichst reichhaltiges Gas erzeugt. Diese Kalköfen sind billiger herzustellen, leichter imstande zu erhalten und zu bedienen als die Rüdersdorfer Öfen, liefern aber einen weniger reinen Kalk, da diesem die Asche des Brennmaterials beigemischt bleibt.

Auch zur Kohlensäuregewinnung zwecks Herstellung flüssiger Kohlensäure sind diese Kalköfen zuerst wohl in der Kunheimschen Fabrik in Anwendung gebracht worden.

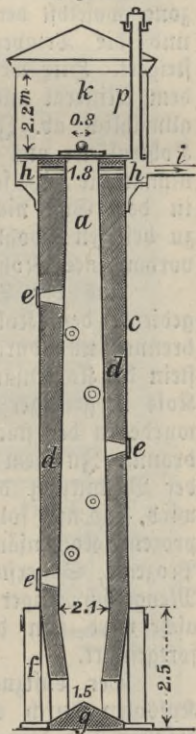
Fig. 57 zeigt uns die Einrichtung eines solchen Ofens von hoher Form. Der Schacht *a* ist aus feuerfesten Steinen angefertigt und mit einem Mantel *c* aus Eisenblech umgeben. Zwischen letzterem und dem Mauerwerk befindet sich eine aus schlechtem Wärmeleiter bestehende Isolierschicht. Der untere Teil *b* des Schachtes ist etwas verengt. *oo...* sind konisch gestaltete, durch Glimmerplatten verschließbare Schaulöcher, welche auch Gelegenheit bieten, die etwa festhängende Ofenfüllung herabzustößen. *h* ist ein ringförmiger, aus Eisen angefertigter Kanal, welcher mit dem Schacht in Verbindung steht. In denselben mündet das Rohr *i*, welches nach dem Waschapparat und dem Exhaustor hinführt und die in dem Ofen emporsteigenden Kalkofengase fortleitet. Um den Regen von dem Ofen abzuhalten, ist diesem eine zylinderförmige, mit Dach versehene Schutzvorrichtung aus Eisenblech aufgesetzt. Dieselbe ist mit einer seitlichen Türöffnung versehen, durch welche der Kalkstein nach der verschlossen gehaltenen Einsüllöffnung transportiert werden kann. Der Kalkofen ruht auf den gußeisernen Säulen *ff*. An dem Ringkanal *h* ist

auch noch ein Blechhornstein p angebracht. Derselbe ist während des Betriebes dicht verschlossen und wird nur geöffnet, wenn der Exhaustor nicht in Bewegung gesetzt ist. Die Beschickungssäule ruht entweder auf einem drehbaren Krost oder auf dem mit schiefen Ebenen versehenen Vorsprung g.

Die Maße eines solchen Ofens richten sich nach der Menge der zu erzeugenden Kohlensäure. Um die Wärme des Kalkofengases genügend zum Vorwärmen der Beschickung auszunutzen, tut man gut, dem Schachte eine Höhe bis 10 m zu geben. Da man 250 bis 350 kg gebrannten Kalk auf den Kubikmeter des gesamten und 300 bis 400 kg auf 1 m³ des nutzbaren Ofenraumes rechnet, so ergibt sich hieraus der Inhalt und die Weite des Schachtes für eine bestimmte Produktion von gebranntem Kalk und Kohlensäure. Die Wandstärke des Blechmantels pflegt 9 mm, der Isolierschicht 100 mm und die des feuerfesten Futters 370 mm zu betragen.*)

Die Beschickung dieser Kalköfen pflegt aus 1 Raumteil Koks und 5 bis 7 Raumteilen Kalkstein abwechselnd gebildet zu werden. Man verwendet am besten den Gaskoks, weil dieser eine poröse Beschaffenheit hat und aus kleineren Stücken besteht. Der Kalkstein muß möglichst hochprozentig sein; es dürfte keine Schwierigkeiten bieten, sich überall ein Material mit 98% CaCO₃ zu beschaffen, woraus dann ein gebrannter Kalk mit 95% CaO zu gewinnen ist. Die Beschickung des Ofens kann man dem Gewicht nach zu 700 Kalkstein auf 100 Koks rechnen. Die

Fig. 57.



*) Vgl. Lunge, „Handbuch der Sodaindustrie“ S. 40.

Verbrennung geschieht in der vorteilhaftesten Weise. Im unteren Teile des Ofens befindet sich eine Schicht gebrannten Kalkes, dessen Hitze zum Vorwärmen der Verbrennungsluft vollkommen Verwendung findet, indem der gebrannte Kalk selbst abgekühlt wird. Darüber folgt die Glüh- und Brenzone, woselbst der brennende Koks die stärkste Hitze entwickelt und die Temperatur des Kalksteines bis zur Weißglut steigert. Hier werden die letzten Teile der Kohlensäure aus dem Mineral ausgetrieben. Nach oben hin nimmt die Hitze allmählich ab. In der Rotglut wird die Hauptmenge der Kohlensäure aus dem Kalkstein freigemacht. Nach oben hin nimmt die Hitze schnell ab, da der geringe Rest von Sauerstoff in dem Gase nicht mehr ausreicht, den Koks zum Brennen zu bringen; wohl aber vermag der Sauerstoffrest noch etwa vorhandenes Kohlenoxydgas zu Kohlensäure zu oxydieren.

Aus der Verbrennungsluft hat der Sauerstoff dazu gedient, den Kohlenstoff des Koks zu Kohlensäure zu verbrennen und durch die dabei entwickelte Hitze aus dem Kalkstein die Kohlensäure auszutreiben. Auch der Schwefel des im Koks in geringer Menge immer vorhandenen Schwefeleisens wurde in der starken Hitze zu schwefliger Säure (SO_2) verbrannt. In dem Kalkofengase, welches beim Durchstreichen der Beschickung diese erwärmt und dadurch selbst abgekühlt wird, sind nun folgende Luftarten enthalten: 30 bis 32 Volumprozent Kohlensäure, zirka 65 Volumprozent Stickstoff, einige Prozente Sauerstoff nebst Wasserdampf und eine geringe Menge schwefliger Säure. Ein Teil der staubförmigen Koksasche wird von dem Gase mitgerissen und aus dem Ofen fortgeführt.

Der Luftzug im Kalkofen wird ebenso wie bei dem Koksöfen durch einen Exhaustor bewirkt, der die Ofengase absaugt und dem Absorber zuführt. In einem zwischen Ofen und Exhaustor in der Rohrleitung eingeschalteten Kalkstein-skrubber wird das Gas abgekühlt, gewaschen und von Flugasche und der schwefligen Säure in derselben Weise befreit, wie es früher beschrieben worden ist.

Es ist leicht erklärlich, daß aus den an Kohlensäure reicheren Kalkofengasen diese Luftart von den Alkalicarbonat-

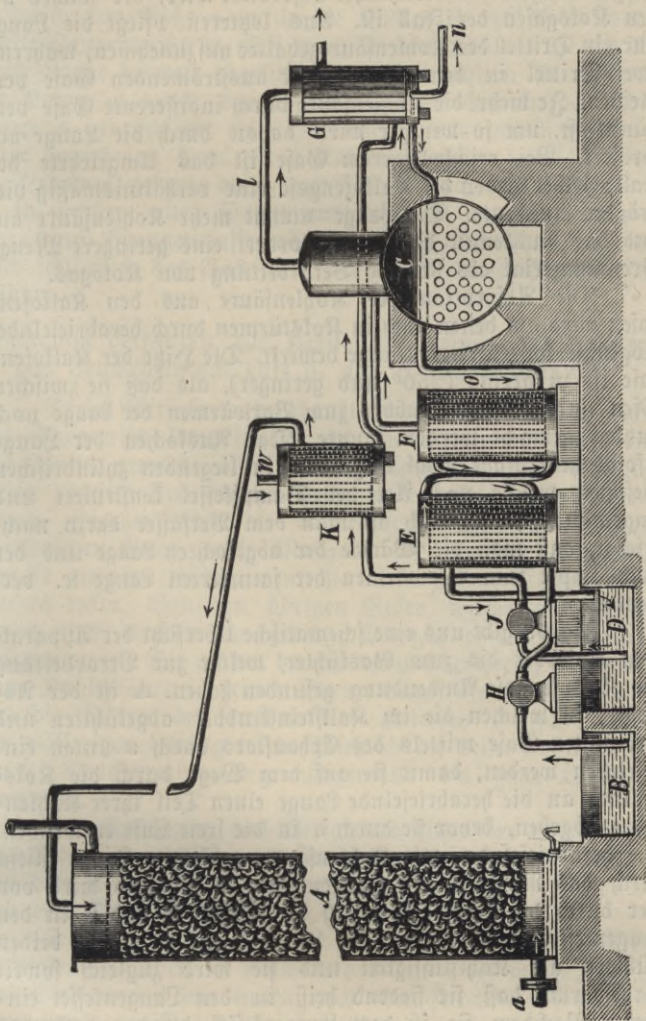


Fig. 58.

laugen leichter und reichlicher absorbiert wird, als solches bei den Koks gasen der Fall ist. Aus letzteren pflegt die Lauge nur ein Drittel des Kohlensäuregehaltes aufzunehmen, während zwei Drittel in dem in die Luft ausströmenden Gase verbleiben. Je mehr die Kohlensäure durch indifferente Gase verdünnt ist, um so weniger wird davon durch die Lauge absorbiert. Bei reichhaltigerem Gase ist das Umgekehrte der Fall; daher geben die Kalkofengase eine verhältnismäßig viel größere Ausbeute. Die Lauge nimmt mehr Kohlensäure auf und das Auskochen derselben erfordert eine geringere Menge Brennmaterial als bei der Verarbeitung von Koks gas.

Die Absorption der Kohlensäure aus den Kalkofengasen wird am besten auch in Koks türmen durch herabrieselnde, möglichst konzentrierte Lauge bewirkt. Die Hitze der Kalkofengase ist zu gering (250° und geringer), als daß sie zwischen Ofen und Kalksteinskrubber zum Vorwärmen der Lauge noch nutzbar gemacht werden könnte. Das Auskochen der Lauge erfolgt heutzutage wohl allgemein in liegenden zylindrischen Gefäßen, welche nach Art der Dampfkessel konstruiert und eingemauert sind. Auch ist man dem Verfasser darin nachgefolgt, daß man die Wärme der abgekochten Lauge und der Kochdämpfe zum Vorwärmen der saturierten Lauge zc. verwendet.

Fig. 58 gibt uns eine schematische Übersicht der Apparate vom Absorber bis zum Gaskühler, welche zur Verarbeitung der Kalkofengase Anwendung gefunden haben. A ist der Absorber, in welchen die im Kalksteinskrubber abgekühlten und gereinigten Gase mittels des Exhaustors durch a unten eingetrieben werden, damit sie auf dem Wege durch die Koks füllung an die herabrieselnde Lauge einen Teil ihrer Kohlensäure abgeben, bevor sie durch b in die freie Luft entweichen. Die herabrieselnde, mit Kohlensäure gesättigte Lauge fließt durch das Rohr in ein Laugenbassin B ab und wird von hier durch die Pumpe H durch die Kühler E und F in den Laugenkessel C befördert. Die Lauge dient in diesen beiden Kühlern als Kühlflüssigkeit und sie wird zugleich soweit vorgewärmt, daß sie siedend heiß in den Laugenkessel einfließt. Nachdem sie in dem Laugenkessel durch anhaltendes

Sieden von der absorbierten Kohlensäure befreit ist, fließt sie durch das Rohr o durch die Kühler E und F in das zweite Laugenbassin D. Sie wird in den Kühlern E und F durch Lauge so weit abgekühlt, daß sie, nachdem sie mittels der Pumpe J durch den Wasserkühler K oben in den Absorber A gedrückt ist, beim Herabrieseln von neuem Kohlensäure aufnehmen kann. Das Kohlensäuregas, gemischt mit Wasserdampf, gelangt durch das Rohr l nach dem Gaskühler G, in welchem alles Wasser ausgeschieden und die Kohlensäure durch Brunnenwasser abgekühlt wird. Durch das Rohr n wird schließlich das Gas unter die Glocke eines Gasometers geführt.

Luhmanns Verfahren zur Herstellung reiner Kohlensäure aus Gemischen mit Luft u. dgl. (D. R. P. 90327).

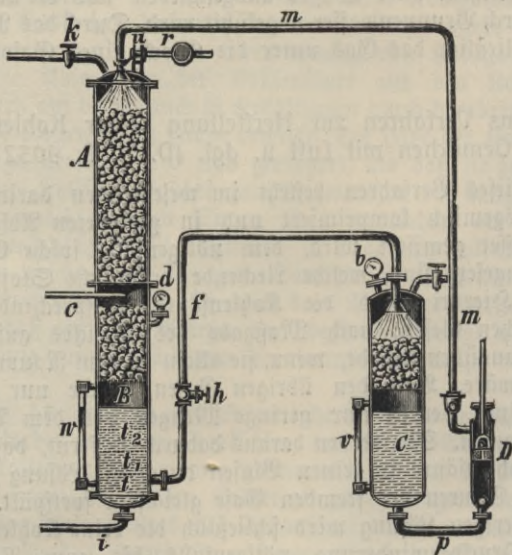
Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das Gasgemisch komprimiert und in geeigneten Absorbieren mit Wasser gemischt wird, dem nötigenfalls solche Chemikalien zugesetzt sind, welche riechende organische Stoffe zerstören. Hierbei wird die Kohlensäure, entsprechend dem Dalton'schen Gesetz, nach Maßgabe des Druckes aufgelöst, den sie ausüben würde, wenn sie allein in dem Raume vorhanden wäre. Von den übrigen Gasen, welche nur wenig löslich sind, werden nur geringe Mengen von dem Wasser aufgenommen. Sie werden daraus dadurch entfernt, daß man reine Kohlensäure in feinen Blasen durch die Lösung treibt und die Spuren der fremden Gase gleichsam fortspült. Aus der wässerigen Lösung wird schließlich die reine Kohlensäure durch Druckverminderung nötigenfalls bis zum Vakuum gewonnen.

Zur Ausübung des Verfahrens dient der nachstehend beschriebene, durch Fig. 59 dargestellte Apparat. Er besteht aus dem Absorber A, dem Entgaser C, der Wasserpumpe D und dem Reinigungsgefäße B.

Der Absorber A ist hier ein mit Koksstücken gefüllter vertikaler Zylinder, in welchem das aus o kommende, durch den Siebboden s von unten nach oben strömende Gas mit dem durch die Brause e eingeführten, auf der Koksjaule

herabrieselnden Wasser bei sehr großer Berührungsfläche zusammengebracht wird, um eine leichte und schnelle Absorption der Kohlensäure zu bewirken. Den im Absorber herrschenden Druck zeigt das Manometer *d* an. Die nicht absorbierten Gase läßt man kontinuierlich durch das Ventil *k* ausströmen. Ein Sicherheitsventil *r* verhindert, daß ein bestimmter Maximaldruck überschritten wird.

Fig. 59.



Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser, das auch noch geringe Mengen der verunreinigenden Gase aufgenommen hat, sammelt sich in dem unteren Teile B des Absorbers, woselbst seine Menge durch das Wasserstandsrohr *w* angezeigt wird. Dieses Reinigungsgefäß B hat folgende Einrichtung. Im oberen von der Flüssigkeit freien Teile ist es auch mit einer auf einem Siebboden ruhenden Koksfüllung versehen und im unteren mit der Flüssigkeit gefüllten Teile sind

mehrere feinflöcherige Siebböden $t^1 t^2 \dots$ eingesetzt. Wenn durch i reine gasförmige Kohlensäure eingepreßt wird, so kommt sie mit der Lösung in innige Berührung und führt die kleinen Mengen der gelösten fremden Gase, welche das Bestreben haben, den Raum gleichmäßig auszufüllen, nach dem Absorber mit sich fort.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann auch aus den Kalkofengasen reine Kohlensäure im ziemlich billigen Betriebe gewonnen werden. Man verfährt dabei in folgender Weise: Die im Kalksteinstrubber abgekühlten und gereinigten Gase, welche im Gasometer gesammelt worden sind, werden beispielsweise auf $3\frac{1}{3}$ Atmosphären komprimiert, in den Absorber A durch das Rohr c eingetrieben und mit dem durch die Pumpe D eingepreßten, auf der Koksäule herabrieselnden Wasser zusammengebracht. Die Kohlensäure löst sich dann nach Maßgabe des Druckes, den sie ausüben würde, wenn ihre Menge den Raum A allein anfüllen würde, in dem Wasser auf. Da das Gas 30 bis 32 Volumprozent Kohlensäure enthält, so würde diese allein etwa 1 Atmosphäre Überdruck ausüben und mit 2 Volumen in 1 Volumen Wasser sich lösen. Der Stickstoff würde für sich allein zirka 2 Atmosphären Überdruck ausüben und würde 1 Volumen Wasser bei diesem Druck $3 \times 0.02035 = 0.06105$ Volumen dieses Gases ebenfalls lösen, während die übrige Stickstoffmenge, mit etwas nicht absorbiertes Kohlensäure gemischt, kontinuierlich durch k ausströmen müßte. Diese geringe Stickstoffmenge muß nun durch reine Kohlensäure, welche durch i eingetrieben wird und in feinen Blasen die in B gesammelte Flüssigkeit durchstreicht, fortgespült und in den Absorber A getrieben werden, wo die Kohlensäure selbst wieder vom Wasser aufgelöst wird. Die gereinigte wässerige Kohlensäurelösung läßt man nun in demselben Maße, wie sie der Absorber liefert, mit Hilfe des Ventiles h durch f in den Entgaser O^1 einströmen, woselbst mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein konstantes Vakuum unterhalten wird und infolge der Druckverminderung die Kohlensäure aus dem Wasser entweicht. Dadurch, daß das Wasser auf die rauhen Flächen einer Koksicht gespritzt wird, entweicht die Kohlensäure schnell dem verminderten Druck

entsprechend aus der Lösung. Sie wird kontinuierlich durch die Vakuumpumpe abgezogen und den Verflüssigungsmaschinen zugeführt.

Die Unkosten dieser Kohlensäuregewinnung bestehen in dem Brennmaterialverbrauch, welcher zur Erzeugung der Kraft zum Treiben eines Kompressors, einer Vakuumpumpe und einer Wasserpumpe erforderlich ist.

Um $1000 \text{ kg} = 500 \text{ m}^3$ gasförmige Kohlensäure zu gewinnen, müssen zirka 2000 m^3 Kalkofengase auf $3\frac{1}{2}$ Atmosphären komprimiert, 500 m^3 gasförmige Kohlensäure aus einem Vakuum gesogen und 300 m^3 Wasser im Kreislauf gegen 4 Atmosphären Druckdifferenz im Apparat in 10 Stunden bewegt werden. Die hierfür erforderliche Kraft beträgt $15 + 2 + 6 = 23$ Pferdestärken, welche durch 500 kg Steinkohlen pro 10 Stunden zu erzeugen sind. Die Produktionskosten pro 1 kg reine Kohlensäure betragen daher nur wenige Pfennige.

Gewinnung reiner Kohlensäure durch Glühen aus Erdkarbonaten.

Aus den Karbonaten der alkalischen Erden ist die Kohlensäure durch Hitze auszutreiben. Das Magnesiumkarbonat, der Magnesit, verliert die Kohlensäure schon bei 600° C. , der Kalkstein bei 800° C. Da aber ein kleinerer Rest sehr fest an den Erden haftet, so ist zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure aus Magnesit die Rotglut und bei Kalkstein die Erhitzung bis zur Weißglut erforderlich. Durch überhitzten Wasserdampf kann aus dem Kalkstein schon in der Rotglut die Kohlensäure vollständig ausgetrieben werden.

Die bisherigen Versuche, reine Kohlensäure durch Glühen aus den Karbonaten der alkalischen Erden zu gewinnen, sind sämtlich mit verschiedenartig eingerichteten Retorten oder retortenähnlichen Behältern gemacht worden.

G. A. Schütz in Wurzen konstruierte einen Apparat (D. R. P. 79311) zum Glühen von Stoffen zwecks Gewinnung von Kohlensäure, der im wesentlichen eine rotierende Retorte ist, in der das gemahlene Karbonat durch einen

Gitterrost mechanisch durchgerührt wird, während der Behälter von außen erhitzt wird.

Ein Apparat von A. v. Berkel und R. Fließ (D. R. P. 81678) besteht ebenfalls aus einer drehbaren Retorte, welche zur besseren Durcheinandermischung des geglühten feingepulverten Karbonats mit vertikalen Rippen versehen ist.

A. Knoop in Minden konstruierte zwei Apparate, welche zur Austreibung von Kohlensäure aus Karbonaten durch Erhitzen von außen dienen sollten. Der ältere (D. R. P. 79407), ein Ofen zum Ausglühen von Kohlensäure hergebenden Materialien, hat als wesentlichen Teil einen auf Rollen oder Walzen gesetzten Glühkasten mit schrägem Boden, der sich in beständiger Schüttelbewegung befindet und durch eine Feuerung von außen geheizt wird. Das gepulverte Material wird am höheren Ende unter Luftverschluß eingeführt und, nachdem es die Glühplatte passiert hat, am tiefer stehenden Ende in gleicher Weise wieder dem Apparate entnommen.

Der zweite Knoopsche Apparat (D. R. P. 89592) von 1897 besteht aus einem flachen, kreisrunden Behälter, auf dessen flachem horizontalen Boden der Glühplatte das gepulverte Material ausgebreitet ist und während des Erhitzens durch eine drehbare Spirale langsam darüber fortgeschoben wird.

William Rowland Taylor in Rochester erhielt ein Patent (D. R. P. 90966) über ein Verfahren und einen Ofen zum Brennen von Kalk u. dgl. unter Gewinnung von Kohlensäure. Nach demselben sollen die aus Kalkkarbonat und Ton geformten Ziegel in Retorten in einer Abteilung des Ofens mit den abgehenden Feuergasen des eigentlichen Zementofens geheizt werden, damit ihre Feuchtigkeit und Kohlensäure ausgetrieben und letztere in reiner Beschaffenheit gewonnen werden.

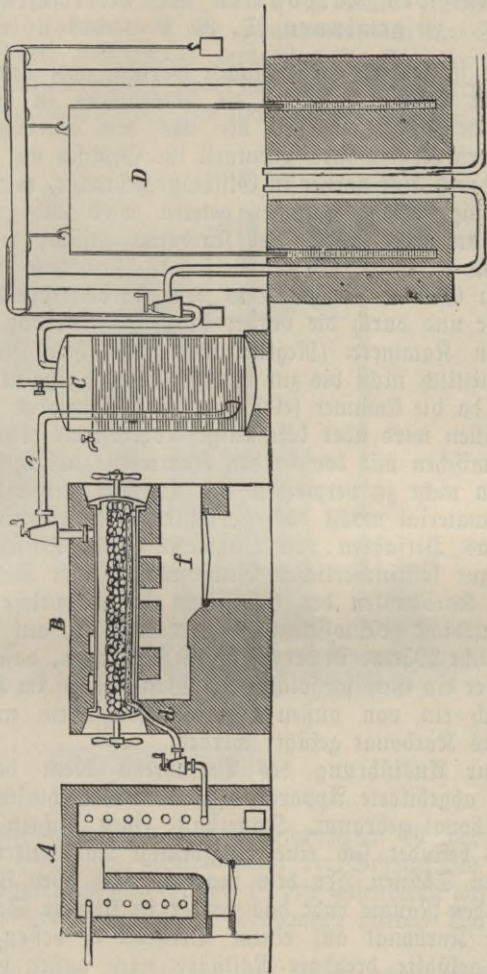
Alle diese Apparate bewährten sich nicht, weil sie sehr schnell durch das Feuer zerstört wurden. Chamotteretorten sind nicht zu verwenden, weil sie zu porös sind. Sie geben unreine Kohlensäure und von letzterer geht ein großer Teil durch die porösen Wände verloren. Das Eisen kann die

starke Glühhitze auf die Dauer nicht ertragen, ohne zerstört zu werden. Die Stichflamme des direkten Feuers zerstört das Metall sehr schnell. Auch bei der Gasfeuerung ist ein Überschuss von Luftsaurestoff und die Oxydation des Eisens nicht immer zu vermeiden. Da die Erhitzung bis zur Weißglut nicht getrieben werden kann, so bleibt zu viel Kohlensäure in dem Karbonat zurück. Sogar für den Magnesit reichten die eisernen Retorten nicht aus. Der große Verschleiß an Retorten, sowie der bedeutende Verbrauch an Heizmaterial veranlaßte die Fabrikanten, solche Apparate schnell wieder zu beseitigen.

Das Verfahren, in das von außen in Retorten bis zur Rotglut erhitzte Karbonat überhitzten Wasserdampf zu leiten und dadurch die Kohlensäure auszutreiben, hat bisher auch keine dauernde Anwendung gefunden.

Ein englisches Patent von John Henry Johnson vom Jahre 1872 beschreibt ein derartiges Verfahren, Kohlensäure durch Glühen von Dolomit (Kalzium- mit Magnesiumkarbonat) zu gewinnen. Das Mineral wird in liegenden Retorten zur Rotglut erhitzt und durch oder über die Masse ein Strom von überhitztem Wasserdampf geführt. Fig. 60 zeigt die Einrichtung des dabei verwendeten Apparates. In der Retorte B aus Gußeisen oder feuerfestem Ton wird der in Stücke zer Schlagene Kalkstein durch die Hitze der Feuerung f bis zur Rotglut gebracht. Zugleich wird aus einem Dampfkessel entnommener Wasserdampf in der Kohrspirale des Ofens A überhitzt und durch das Rohr d, dessen mit kleinen Öffnungen versehenes Ende am Boden der Retorte B liegt, in die Kalksteinfüllung geleitet. Die auf diese Weise leichter ausgeschiedene Kohlensäure strömt, gemischt mit den Wasserdämpfen, durch c in das Waschgefäß C, woselbst der Dampf kondensiert wird, während die Kohlensäure durch r nach dem Gasometer D geführt wird. Bei diesem Apparate wirkt außer dem Feuer auch noch der Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoffgas oxydierend und zerstörend auf das Eisen ein.

Fig. 60.



Verfahren von Lohmann und Schütz, reine Kohlensäure aus den Carbonaten der alkalischen Erden zu gewinnen (D. R. P. 138386).

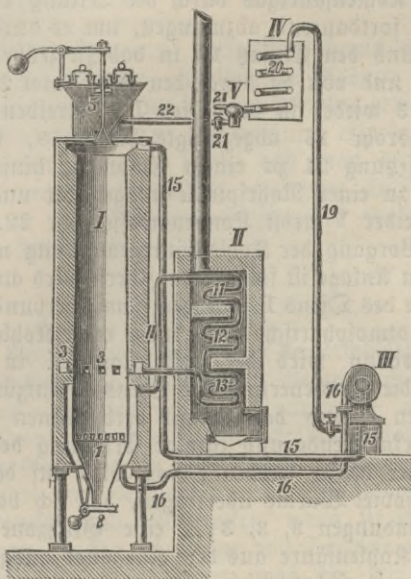
Es ist bereits vorgeschlagen worden, aus den Carbonaten der alkalischen Erden die Kohlensäure in der Weise auszutreiben, daß ein Teil der aus dem Carbonat ausgeschiedenen Kohlensäure, eventuell im Gemisch mit Wasserdampf, durch eine vorher in Glühhitze gebrachte, mit Ziegeln gitterförmig gefüllte Kammer geleitet wird und zur Übertragung der Hitze durch das Carbonat geführt wird, um dieses zu zersetzen. Dieses Verfahren bewährte sich aus folgenden Gründen nicht. Das dem Carbonatbehälter entnommene und durch die vorher durch Gasföhrung glühend gemachten Kammern (Regeneratoren) geföhrte Gas kann durchschnittlich nicht bis zur erforderlichen Weißglut gebracht werden, da die Kammer selbst nur diesen Hitzeegrad hat. In allen Fällen wird aber lufthaltige Kohlensäure erhalten, da ein Vermischen mit den in den Kammern zurückgebliebenen Heizgasen nicht zu vermeiden ist. Der zu große Aufwand an Heizmaterial macht das Verfahren auch unrentabel.

Das Verfahren von Lohmann und Schütz besteht darin, zur kontinuierlichen Gewinnung reiner Kohlensäure aus den Carbonaten der alkalischen Erden, welche sich in einem luftdicht geschlossenen Behälter befinden, auf diese die erforderliche Wärme in der Weise zu übertragen, daß Kohlensäure oder ein Gemisch solcher mit Wasserdampf im Kreislauf erst durch ein von außen erhitztes Rohrsystem und dann durch das Carbonat geführt werden.

Zur Ausführung des Verfahrens dient der durch Fig. 61 abgebildete Apparat. In dem Schachtofen I wird das Carbonat gebrannt. Innerhalb eines dichten eisernen Mantels befindet sich eine ringförmige Ausmauerung aus feuerfesten Steinen. In dem inneren, nach oben sich etwas verengenden Raume ruht das vorher in kleinere Stücke zerschlagene Carbonat auf einem Drehrost 1, dessen mittels Wasser geköhlte drehbare Roststäbe nach außen hin durch den Mantel geführt und durch Stopfbüchsen gedichtet sind.

Die Beschickung geschieht unter Abschluß der atmosphärischen Luft in bekannter Weise mit Hilfe eines Fülltrichters 5, nachdem die Luft aus den Zwischenräumen der Steinstücke vorher durch Kohlensäure verdrängt ist. Das Entleeren des gebrannten Karbonats findet jedesmal nach vorheriger Drucksteigerung im Schachtraume statt, damit von außen keine Luft

Fig. 61.



eindringen kann. In den Zwischenzeiten ist der Deckel 8 luftdicht geschlossen. Unten besitzt der Schacht des Ofens I einen doppelwandigen Einsatz 10 aus Eisenblech, welcher zum Abkühlen des ausgeglühten Karbonats mittels Wasser oder Gas dient.

Im Ofen II, welcher am besten durch Gasfeuerung erhitzt wird, ist ein System vielfach gewundener Röhren 11,

12 und 13 aus geeignetem Material, wie Porzellan, Chamotte, Platin u. angeordnet, welches einerseits durch den doppelwandigen Einsatz 10, die Rohrleitung 16, den Exhaustor III und die Rohrleitung 15 mit dem oberen Teile des Schachtofens I verbunden ist und anderseits durch den Ringkanal 2 und dessen Öffnungen 3, 3, 3... in den unteren Schachtofenraum wieder einmündet. Der zwischen den Rohrleitungen 15 und 16 eingeschaltete Exhaustor III bezweckt, das etwa nach 200° heiße Kohlensäuregas durch die Leitung 15 oben aus dem Ofen I fortdauernd abzusaugen, um es durch die Rohrleitung 16 und den Einsatz 10 in das Heizröhrensystem 11, 12 und 13 und von da durch den Ringkanal 2 und dessen Öffnungen 3 wieder in den Ofen I zu treiben. Das vom Verbindungsrohr 16 abgezwigte Rohr 19, welches mit seiner Fortsetzung 21 zu einem Gasometer hinführt, ist im Kühler IV zu einer Rohrspirale ausgebildet und hat einen Wasserabscheider V nebst Kondenswasserrohr 22.

Der Vorgang der Kohlensäuregewinnung mit Hilfe der beschriebenen Anlage ist folgender: Zuerst wird aus sämtlichen Hohlräumen des Ofens I und der damit verbundenen Rohrsysteme die atmosphärische Luft durch reine Kohlensäure verdrängt. Alsdann wird der Exhaustor III in Bewegung gesetzt und die Gasfeuerung des Ofens II entzündet. Durch das im Ofen I und dem damit verbundenen Rohrsysteme beständig zirkulierende und infolge Erhitzung der Rohre 11, 12, 13 immer heißer werdende Gas wird auf das Karbonat im Ofen I soviel Wärme übertragen, daß sich bald oberhalb der Ausmündungen 3, 3, 3... eine Glühzone bildet, in welcher die Kohlensäure aus dem Karbonat ausgetrieben und nach oben mitgeführt wird. Der dadurch erzeugte Gasüberschuß wird durch die Leitung 19, 21 nach dem Gasometer abgeführt, der auch die Druckregelung im ganzen Apparate besorgt.

Das durch die Hitze von der Kohlensäure befreite Mineral wird periodisch mittels des Drehrostes 1 nach unten gebracht und bei 8 aus dem Ofen entfernt. In demselben Maße wird durch neue Beschickungen dafür gesorgt, daß der Ofen I gefüllt bleibt. In dem frisch angefüllten Material,

welches vorgewärmt wird, erleidet das zirkulierende Gas eine Abkühlung auf etwa 200° , so daß es den Exhaustor nicht mehr zerstören kann.

Wenn das in den Heizröhren zirkulierende Gas ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf ist, so wird aus dem nach dem Gasometer fortgeleiteten Gase der Wasserdampf in dem Kühler IV kondensiert und das in V abgeschiedene Kondenswasser auf irgend eine Weise wieder in Dampf verwandelt, um dem zirkulierenden Gasgemenge wieder einverleibt zu werden.

Nach einer Neuerung dieses Verfahrens wird das die Wärme transportierende zirkulierende Gas im Ofen II in einem Stahlrohrsystem nur bis zur Rotglut erhitzt, während der zum Austreiben der Kohlensäure erforderliche Hitzeüberschuß dadurch erzeugt wird, daß man durch getrennte Einführung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoff in der Glühzone selbst eine enorme Wärmeentwicklung hervorruft.

Die Gärungskohlensäure.

Mit diesem Namen sei die bei der alkoholischen Gärung sich bildende Kohlensäure bezeichnet. Bekanntlich bewirkt diese Gärung das Zerfallen gewisser Zuckerarten, wie Dextrose (Glykose, Trauben- oder Stärkezucker), Levulose (Schleimzucker) und Galaktose, in eine Anzahl von Produkten, unter denen Alkohol und Kohlensäure die Hauptmengen bilden. Auch Rohrzucker und Milchzucker, wenn sie imstande sind, in invertierten Zucker (Gemenge von Dextrose und Levulose) und in Galaktose überzugehen, was bei Einwirkung von Hefe oder verdünnten Säuren geschieht, sind ebenfalls zu den gärungsfähigen Zuckerarten zu rechnen. Das aus dem Stärkemehl entstehende Dextrin wird bei Gegenwart von Zucker durch die Gärung gleichfalls in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Die Zersetzung der erwähnten Substanzen durch die Gärung, welche gewöhnlich durch Hefezusatz eingeleitet wird, geht in den folgenden Mengenverhältnissen vor sich:

Teile		Teile	
		Alkohol	Kohlensäure
90·86	krystall. Dextrose ($C_6H_{14}O_7$) zerfallen in	46·46	44·40
100—	wasserfreie " ($C_6H_{12}O_6$) " "	51·1	48·9
105·26	Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) " "	53·8	51·46
111·10	Stärkemehl ($C_6H_{10}O_5$) " "	56·78	54·32

Die Zersetzung erfolgt nicht so glatt, wie vorstehende Zahlen angeben. Etwa 5 bis 6% vom Gewichte des Zuckers liefern keinen Alkohol, sondern zerfallen bei dieser Gärung in folgende Produkte:

Bernsteinsäure	0·6 bis 0·7%
Glycerin	3·2 " 3·6%
Kohlensäure	0·6 " 0·7%
Cellulose, Fettsubstanz u.	1·2 " 1·5%
zusammen . 5·6 bis 6·5%	

Doch kann man nach den praktischen Erfahrungen annehmen, daß 2 kg Zucker oder Stärkemehl nach der Umwandlung in Zucker je 1 kg Alkohol und 0·95 kg Kohlensäure bei der Gärung liefern.

Der Alkohol selbst besteht meistens nicht ganz aus gewöhnlichem Äthylalkohol, sondern unter gewissen noch nicht genau bekannten Bedingungen bilden sich auch noch geringe Mengen homologer Alkohole, wie Propyl-, Butyl-, Amylalkohol u. a., deren höhere Glieder mit unangenehmem Geruche behaftet sind und Fuselöle genannt werden. Durch diese flüchtigen Stoffe erhalten die Gärungsprodukte, namentlich auch die gasförmig entweichende Kohlensäure, fest anhaftende und charakteristische Gerüche, welche schwer zu entfernen sind.

Um die Gärungskohlensäure gewinnen zu können, müssen die Gärgefäße eine besondere Einrichtung zum Auffangen und Fortleiten des Gases erhalten. Es sind hierfür mehrere Vorschläge gemacht worden. Michel und Frank wollen in Brauereien während der Hauptgärung nach Anfang der Kräußenbildung die Gärbottiche durch Deckel dicht verschließen und durch Leitungsröhre die Kohlensäure nach

einem Gasometer führen. Die erste noch lufthaltige Kohlensäure will man entweichen lassen. Die Menge der gewonnenen Kohlensäure berechnet sich derart, daß pro 1 hl 12 $\frac{1}{2}$ %ige Würze 1 kg flüssige Kohlensäure gewonnen werden kann. Nach einem anderen Vorschlage sollen die Gärbottiche mit beweglichen Gasometerglocken versehen werden. Diese sollen während der Hauptgärung in die Würze eingetaucht, das Gas aufgefangen, damit es nach dem Sammelbehälter hingeführt werden kann.

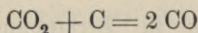
Alois Grauang in Verbindung mit der früheren Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Cassel entnahmen Patente für ein Verfahren und einen Apparat zur Beschleunigung der Gärung unter gleichzeitiger Gewinnung reiner Kohlensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlensäure aus mehreren Schichten innerhalb des Gärungsgutes ableitet. Der Apparat für dieses Verfahren besteht darin, daß ein trichterförmiger Sammler, der völlig in die Gärungsmasse eintaucht, an seinen Wandungen mit kurz oder länger überdeckten Öffnungen derart versehen ist, daß das Gärgut frei zirkulieren kann und an der Innenfläche der Überdeckungen die Gasmenge von ihrem Entstehungsorte aus allen Schichten der Gärmasse nach der inneren Wandung des Sammlers geführt werden und an dieser aufsteigen kann. Der Graaugische Apparat ist im wesentlichen nichts anderes als ein in das Gärgut ganz eingetauchter Trichter in Verbindung mit einem oberhalb befindlichen Gasometer, in welchem das aufgefangene Gas gesammelt wird.

Den Braumeistern und Brennereitechnikern ist jeder Verschluß der Gärbottiche, welchen die erwähnten Verfahren erfordern, unbequem und unerwünscht, weil sie dabei die Gärung in der gewohnten Weise nicht überwachen und beobachten können. Daher hat man auch vorgeschlagen, die Kohlensäure, welche spezifisch schwerer als Luft ist, aus den Bottichen durch Rohre in tiefer liegende Sammelräume abfließen zu lassen. Diese Rohre müßten in den oberen, von der Gärflüssigkeit leeren Raum eines Bottichs, worin sich die aufsteigende Kohlensäure sammelt, einmünden. Es ist leicht ein-

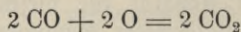
zusehen, daß die in dieser Weise gesammelte Kohlenäure immer mit atmosphärischer Luft verunreinigt sein muß.

Das Verfahren von Lane und Pullmann.

Bei diesem Verfahren kommen zwei chemische Prozesse zur Ausführung, welche es ermöglichen, daß aus 1 Teil Kohlenäure 2 Teile gebildet werden. Der erste Prozeß wird durch die Gleichung



ausgedrückt. Wenn gasförmige Kohlenäure durch eine glühende Schicht Kohlenstoff (Holzkohle, Koks) geführt wird, so entstehen durch Aufnahme von Kohlenstoff 2 Moleküle Kohlenoxydgas. Wenn diese mit 2 Molekülen Sauerstoff chemisch verbunden werden, so bilden sich nach der Gleichung



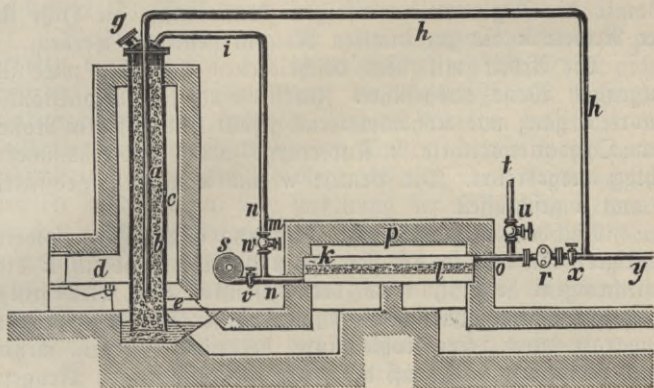
2 Moleküle Kohlenäure. Man kann demnach eine bestimmte Menge dieses Gases in der angedeuteten Weise verdoppeln und nach jedesmaliger Entfernung des Überschusses die Prozedur beliebig oft wiederholen.

Der Kohlenstoff für den ersten Prozeß muß möglichst rein sein. Am besten würde sich gut ausgeglühte Holzkohle dafür eignen, welche in einem geschlossenen Gefäße von außen erhitzt wird. Das für den zweiten Prozeß zur Anwendung kommende Oxydationsmittel muß so gewählt werden, daß es nach Abgabe des Sauerstoffes diesen der Luft wieder entnehmen kann. Die Oxydation muß auch in höherer Temperatur erfolgen.

Zur Ausführung des Verfahrens dient der nachstehend beschriebene, durch Fig. 62 dargestellte Apparat, welcher, den beiden Prozessen entsprechend, auch aus zwei Hauptteilen besteht. Der Reduktionsofen mit der Feuerung d enthält in einer aus feuerfesten Steinen hergestellten Klammer c eine vertikale Retorte a. Diese hat innen einen schmiedeeisernen Mantel und außen eine Chamottehülle, um gegen die Stichflamme des Feuers geschützt zu sein. Oben ist die Retorte mit einem verschließbaren Stutzen g versehen, durch welchen

die Holzkohle oder der Koks eingefüllt wird. Das Rohr *i* führt das erzeugte Kohlenoxydgas ab. Unten kann die Retorte offen sein und in Wasser eintauchen, damit die Schlacken des Materiales in demselben ablöschen und entfernt werden können. Das Einlaßrohr *h* für die Kohlensäure mündet im unteren Ende der Retorte, damit das Gas von unten nach oben die bis zur Weißglut erhitzte Beschickung durchstreichen und dabei in Kohlenoxydgas umgewandelt werden kann. Dieses wird durch die Rohrverbindung in dem Oxydations-

Fig. 62.



apparate *k* zugeführt. Derselbe besteht aus einer horizontalen Retorte aus Guß- oder Schmiedeeisen, welche an den Berührungstellen mit dem oxydierenden Material durch eine Asbestschicht geschützt werden soll. Das Kohlenoxydgas tritt unter den Krost *l*, welcher aus feuerfesten Ziegeln zusammengesetzt werden soll, und durchstreicht das auf dem Krost liegende, Sauerstoff leicht abgebende Material, um durch dasselbe zu Kohlensäure oxydiert zu werden. Diese entweicht durch das Auslaßrohr *o*, um zur Hälfte durch das Rohr *y* nach dem Wasch- und Reinigungsapparate und weiterhin nach einem Gasometer geführt zu werden und um zur

anderen Hälfte im Kreislauf durch h wieder in die Retorte a zu gelangen. Die Bewegung des Gases im ganzen Apparate wird durch einen Exhaustor r bewirkt.

Die Retorte k befindet sich auch in einer Kammer p aus feuerfesten Steinen und wird durch die abgehenden Feuergase des Ofens der ersten Retorte erhitzt.

Um das oxydierende Material in der Retorte k wieder zu regenerieren, treibt man, nach Absperrung der Verbindungen mit der Retorte a durch Verschließen der Ventile x und w, mit Hilfe des Ventilators s atmosphärische Luft durch die Retorte k und das Rohr t nach Öffnen des Ventiles u. Damit die Regeneration erfolgen kann, muß die Hitze in der Retorte k bis zur dunklen Rotglut gesteigert werden.

Die Arbeit mit dem beschriebenen Apparate wird in folgender Weise ausgeführt. Zuerst wird die Reduktionsretorte a ganz mit Kohlenmaterial gefüllt und auf dem Roste der Oxydationsretorte k Kupferoxyd oder Kupferhammer Schlag ausgebreitet. Die Ventile w und x werden geöffnet, v und u geschlossen.

Nachdem nun durch die Feuerung d die Hitze soweit gesteigert ist, daß in der Retorte a die Weißglut in k die Rirschrotglut herrscht, wird der Exhaustor r in Bewegung gesetzt. Die atmosphärische Luft muß vorher aus dem ganzen Apparate durch reine Kohlensäure verdrängt werden, wenn man vermeiden will, daß die ersten stickstoffhaltigen Mengen der erzeugten Kohlensäure den Vorrat im Gasometer unreinigen, beziehungsweise durch das Rohr t entfernt werden müssen. Die durch h in die Retorte a eingetriebene und in letzterer aufsteigende Kohlensäure wird in der weißglühenden Kohle zu Kohlenoxyd reduziert und dadurch das Gasvolumen verdoppelt. Das so erzeugte, durch in unter den Rost der Retorte k fortgeführte Kohlenoxydgas nimmt beim Durchstreichen durch das Kupferoxyd soviel Sauerstoff auf, als zur Kohlensäurebildung erforderlich ist und reduziert dadurch das Kupferoxyd allmählich so weit, daß es nicht mehr zur Oxydation dienen kann. Das erzeugte Kohlensäuregas, dessen Volumen doppelt soviel beträgt, als das des in a eingeführten Gases, wird zur Hälfte durch y nach Wasch-

gefäß und Gasometer abgeführt, zur Hälfte durch h in die Retorte a zurückgeleitet, um in der beschriebenen Weise von neuem den beiden Prozessen unterworfen zu werden.

Wenn das Kupferoxyd seine oxydierende Wirkung verloren hat, muß der Prozeß unterbrochen werden. Um das Metall durch Zuführung von Sauerstoff wieder in Oxyd zu verwandeln, werden die Hähne w und x geschlossen und die Hähne v und u geöffnet. Die mit Hilfe des Ventilators s durch die Masse geführte atmosphärische Luft gibt bei genügender Hitze ihren Sauerstoff an das Kupfer ab, welches dadurch in Oxyd zurückverwandelt wird, während der übrig gebliebene Stickstoff durch das Rohr t entweicht.

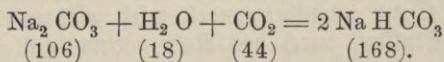
Wenn abwechselnd mit zwei Oxydationsretorten gearbeitet wird, so ist das Unterbrechen des Betriebes nicht erforderlich. Es müssen dann die abschließbaren Rohrverbindungen so eingerichtet sein, daß die Retorten beliebig ausgeschaltet und gewechselt werden können, damit in der ausgeschalteten inzwischen die Regenerierung des Kupferoxydes bewirkt werden kann. Die Erhitzung der Oxydationsretorten durch die Abgase dürfte wohl nicht ausreichend und besonders während der Regenerierung eine besondere Feuerung notwendig sein. Wenn statt der direkten Feuerung eine Regenerativ- oder Gasfeuerung verwendet wird, so kann die Regulierung der Hitze beider Retorten viel leichter bewirkt werden.

So schön die Idee dieses Verfahrens auch ist, die Bewertung desselben in der Kohlensäureindustrie ist bisher doch noch nicht erfolgt; denn einerseits sind die technischen Schwierigkeiten zu groß und andererseits ist der Brennmaterialverbrauch ein sehr bedeutender. Das Eisen, woraus die Retorte a und das Rohr i hergestellt sind, kann die Weißglühhitze nicht ertragen und wird schnell zerstört. Auch der mitgerissene Staub von Kupferoxyd muß die Retorte k, den Exhaustor und die Rohre schnell verbrennen. In der Kupferoxydschicht der Retorte k kann eine vollständige Oxydation des Kohlenoxydgases nicht erfolgen; es wird daher keine reine Kohlensäure, sondern ein Gemisch dieses Gases mit mehr oder weniger Kohlenoxyd erhalten. Der Verbrauch an Brennmaterial ist ein so großer, daß die Herstellungskosten

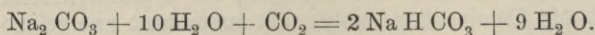
bedeutender werden als bei den bisher angewendeten Fabrikationsmethoden.

Die sogenannten Trockenverfahren.

Die gasförmige Kohlensäure wird vom Natriumkarbonat (kalzinierter Soda) im pulverförmigen trockenen Zustande dann leicht gebunden, wenn das zur Bikarbonatbildung erforderliche Wasser zugegen ist. Aus je einem Molekül Monokarbonat, Kohlensäure und Wasser bilden sich zwei Moleküle Natriumbikarbonat:



Das Wasser kann mit dem Sodapulver in flüssiger Form oder auch mit der gasförmigen Kohlensäure als Dampf gemischt sein. Dieser Prozeß ist schon seit langer Zeit bekannt. Wenn man die Kohlensäure auf Kristallsoda einwirken läßt, so wird das zur Bikarbonatbildung erforderliche Wasser dem Kristallwasser entnommen:



Aus der Kristallsoda wurde früher allgemein das Natriumbikarbonat nach vorstehender Gleichung gewonnen. Die Ausführung des Verfahrens, das Bikarbonat aus dem trockenen Karbonat zu erzeugen, geschieht in verschiedener Weise.

Nach Gaskell und Hurter, welche die möglichst reine Ammoniak soda in Bikarbonat umwandeln wollen, läßt man in einem drehbaren Zylinder mit hohlen Zapfen gleichzeitig Wasserdampf und Kohlensäure auf trockenes Natriumkarbonat einwirken. Kohlensäure und Wasserdampf treten gleichzeitig in einen Mischzylinder, um sich innig miteinander zu vermengen und verlassen denselben mit einer Temperatur von 82° C. Das nun in einen Absorptionszylinder eintretende Gemisch besteht nahezu aus gleichen Raumteilen Kohlensäure und Wasserdampf. Die trockene Soda wird durch ein Rührwerk gehörig durcheinander gearbeitet. Dabei nimmt an den immer neuen Berührungsflächen das Karbonat die Kohlen-

jäure und das Wasser auf und verwandelt sich so in das Bikarbonat. Zum Schluß läßt man trockene Kohlensäure durch den Apparat streichen. Zur besseren Ausnutzung der Kohlensäure sind mehrere Mischzylinder zu einer Batterie vereinigt, so daß jeder ausgeschaltet werden kann und der am weitesten in der Bikarbonatbildung vorgeschrittene stets die stärkste Kohlensäure empfängt.

Kaydt benutzt das trockene Natriumkarbonat, um aus Gasgemischen die Kohlensäure zu absorbieren und letztere in reiner Beschaffenheit durch Hitze wieder auszutreiben. Das zur Bikarbonatbildung erforderliche Wasser wird in genau abgemessenen Portionen dem trockenen Carbonat zugemischt. Letzteres bleibt in dem Absorptionsapparat eingeschlossen und wird abwechselnd nach Zusatz von Wasser mit dem Gasgemisch in Berührung gebracht und nach Absperrung des Gases erhitzt, um die absorbierte Kohlensäure wieder auszutreiben. Das Neue an dem längst bekannten Verfahren besteht darin, daß immer an seinem Orte bleibendes Natriumkarbonat zuerst mit einer zur Bikarbonatbildung genau ausreichenden Wassermenge angefeuchtet, dann mit Kohlensäure gesättigt und schließlich nach der Absperrung des kohlensäurehaltigen Gasgemisches durch Erhitzen von der aufgenommenen Kohlensäure wieder befreit und in das Monokarbonat zurückverwandelt wird. Diese Operationen wiederholen sich in dieser Reihenfolge unzähligemal, um aus dem Gasgemisch reine Kohlensäure zu gewinnen und zu sammeln.

Der zu diesem Verfahren benutzte Apparat wird durch die Figuren 63 und 64 veranschaulicht, welche einen senkrechten Querschnitt und die schematische Verbindung mehrerer Einzelapparate für den kontinuierlichen Betrieb darstellen. In dem luftdicht verschließbaren Behälter A ist eine größere Anzahl von horizontalen Horden a angeordnet, deren Böden durch Drahtgeflecht oder Siebe gebildet werden. Über jeder Horde befindet sich ein Rohrsystem b mit feinen Löchern, aus welchen destilliertes Wasser in dünnen Strahlen auf trockenes, auf den Horden ausgebreitetes Natriumkarbonat (salzinierte Soda) gespritzt werden kann. Unter jeder Horde ist ein zweites Rohrsystem c angebracht, welches

zum abwechselnden Erhitzen und Abkühlen des Karbonats dienen soll. Alle diese Rohrspiralen *c* sind miteinander verbunden, so daß nach Belieben Wasserdampf oder kaltes Wasser hindurchgeführt werden kann. Zum Abmessen der Wasserportionen, mit denen das Karbonat angefeuchtet

werden soll, dienen die Gefäße *d*, welche mit den Rohrsystemen *b* verbunden sind und durch Hähne von denselben abgesperrt werden können. Aus einem gemeinschaftlichen Rohre *e* können die Gefäße *d* mit Wasser gefüllt werden. Durch *g* können kohlenstoffhaltige Gasgemische in die Zwischenräume der Horden geführt und durch *h* das unbenutzt bleibende Gas aus dem Apparate entfernt werden.

Der Apparat soll nun in folgender Weise arbeiten. Nachdem die Horden mit trockenem pulverförmigem Natriumkarbonat versehen sind, werden die

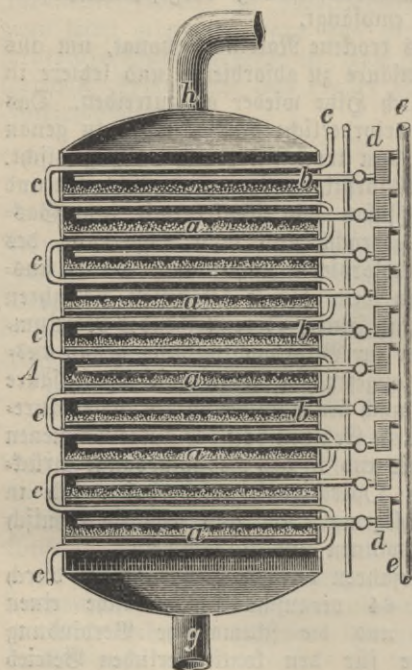


Fig. 63.

Gefäße *d* bei verschlossenen Hähnen mit Wasser gefüllt und nach Öffnen der Hähne mit Hilfe der Rohrsysteme *b* die abgemessenen Wasserportionen auf das Karbonat gespritzt. Als dann läßt man durch *g* das kohlenstoffhaltige Gasgemisch in den Absorber einströmen, damit die Bikarbonatbildung erfolge. Nachdem eine genügende Menge Kohlenstoff aufgenommen

worden ist, wird das Gas abgesperrt und durch das Rohrsystem *c* Wasserdampf oder heißes Verbrennungsgas geführt, um den Raum in *A* und das Bicarbonat so weit zu erhitzen, bis die aufgenommene Kohlensäure wieder ausgetrieben ist. Damit das regenerierte Monokarbonat zur Absorption wieder geeignet wird, muß Abkühlung erfolgen. Um diese schnell herbeizuführen, läßt man einige Zeit kaltes Wasser durch das Rohrsystem *c* fließen. In derselben Reihenfolge wiederholen sich diese Operationen. Die gewonnenen Portionen Kohlensäure werden in einem Gasometer gesammelt.

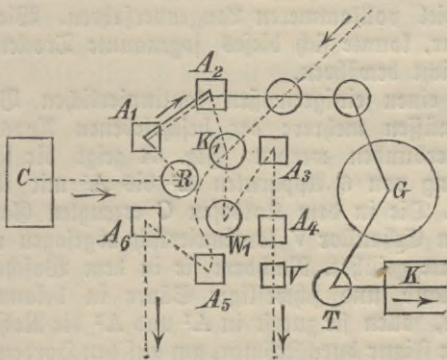


Fig. 64.

Der Erfinder hat wohl bald gefunden, daß das Bespritzen mit Wasser eine recht unvollkommene Methode ist; er brachte daher selbst die Zuführung des Wassers in Dampf- form in Vorschlag nach dem Verfahren von Gaskell und Hurter. Aber das noch übrig bleibende abwechselnde Sättigen mit Kohlensäure und Erhitzen des auf Horden in einem geschlossenen Behälter ausgebreiteten Natriumcarbonats hat auch seine Schattenseiten. Der schlimmste Übelstand ist der, daß man auf diese Weise keine reine luftfreie Kohlensäure gewinnen kann, da der Apparat abwechselnd mit Kohlensäure und dem Gasgemisch gefüllt ist. Die Sättigung dürfte nur unvollkommen sein, da das Carbonat schnell seine poröse

Beschaffenheit verlieren wird. Noch unvollkommener ist aber die Austreibung der aufgenommenen Kohlensäure in der gedachten Weise, wenn man bedenkt, wie schwierig es für die Ammoniakfodasfabriken ist, das Bikarbonat durch Erhitzen über freiem Feuer ganz in Monokarbonat überzuführen, da namentlich die letzten Teile der Kohlensäure sehr schwer auszutreiben sind. Beim Erhitzen auf den Horden sintert die Bikarbonatmasse schnell krustenartig zusammen, namentlich wenn zeitweise etwas mehr Feuchtigkeit in dieselbe gelangt, was besonders beim Bespritzen nie ganz zu vermeiden ist. Die Arbeit mit diesem Apparate ist keine kontinuierliche, wie bei dem viel vollkommeneren Laugenverfahren. Wie vorauszusehen war, konnte sich dieses sogenannte Trockenverfahren praktisch nicht bewähren.

Um einen einigermaßen kontinuierlichen Betrieb zu erzielen, müssen mehrere der beschriebenen Apparate miteinander verbunden werden. Fig. 64 zeigt die schematische Gruppierung von 6 Apparaten A^1 bis A^6 mit ihren Verbindungen. Die in dem Kokssofen C erzeugten Gase werden durch einen Exhaustor V kontinuierlich abgesogen und durch die Apparate geführt. Nachdem sie in dem Waschapparat R von Flugstaub und schwefliger Säure in bekannter Weise befreit sind, sollen sie zuerst in A^1 und A^2 die Rohrsysteme o der vorigen Figur durchströmen, um auf den Horden liegendes gesättigtes Karbonat zu erhitzen. Wenn diese Gase heiß bleiben sollen, darf in R kein Wasser verwendet werden; daher bleibt es unklar, wie Flugstaub und schweflige Säure zu beseitigen sind. Die auf ihrem bisherigen Wege etwas abgekühlten Gase sollen dann den Kühler K und das Waschgefäß W^1 passieren und in die mit Monokarbonat gefüllten Absorptionsapparate A^3 und A^4 eintreten, um daselbst einen Teil ihrer Kohlensäure abzugeben. Der Exhaustor V führt sie schließlich ins Freie.

Die aus dem Karbonat in A^1 und aus A^2 getriebene Kohlensäure wird im Kühler K^2 abgekühlt und vom Wasserdampf befreit, im Waschturm W^2 gereinigt und in den Gasometer G geleitet.

Die Apparate A^5 und A^6 werden während dieses Vorganges durch Kühlwasser auf die Absorptionstemperatur

gebracht. Wenn aus A^1 die Kohlensäure ausgetrieben ist, so werden die Verbindungen derartig umgestellt, daß A^2 und A^3 die Entwickler, A^4 und A^5 die Absorber sind, während A^6 und A^1 durch Wasser gefühlt werden.

Wenn man reine Kohlensäure erzeugen will, so darf man in demselben Raume die Absorption und das Austreiben der reinen Kohlensäure nicht vornehmen. Die Aufnahme der Kohlensäure geht in dem ruhig liegenden und die Porosität bald verlierenden Karbonat zu langsam und zu unvollständig vor sich, so daß die Gase nur mangelhaft ausgenutzt werden können. Will man durchaus ein Trockenverfahren verwenden, so müssen die Operationen in getrennten Apparaten vorgenommen werden.

Zur Absorption ist der mit Rührwerk versehene liegende Zylinder von Gaskell und Hurter besser geeignet. Das Rührwerk erzeugt immer neue Berührungsflächen für das Gas; auch kann man dem Zylinder eine große Länge geben, damit die Absorption eine recht lang dauernde ist. Die Einführung des Dampfes würde besser an mehreren Stellen des Zylinders erfolgen, damit die Temperatur überall eine gleichmäßigere wird und an allen Stellen genügend Wasser für Bitarbonatbildung vorhanden ist. Für das Austreiben der Kohlensäure durch Hitze besitzt die Ammoniakfabrikation bewährte Apparate. Um das Karbonat wieder für die Absorption geeignet zu machen, dürfte ein jedesmaliges Mahlen desselben unvermeidlich sein, da die Masse beim Erhitzen zusammensintert und ihre poröse Beschaffenheit verliert.

Die Verwendung der flüssigen Kohlenäure.

Zu den meisten Getränken, welche der Mensch zum Löschen seines Durstes oder als gewohnheitsmäßige Genußmittel zu sich nimmt, ist die Kohlenäure ein wichtiger Bestandteil. Schon das Trinkwasser würde ungenießbar sein, wenn es außer Sauerstoff und Stickstoff, den Luftbestandteilen, nicht stets eine beträchtliche Menge Kohlenäure enthielte, welche ihm den erfrischenden Geschmack erteilt und anregend auf die Verdauungsorgane einwirkt. Sehr gesteigert sind diese Wirkungen in den natürlichen und künstlichen Sauerlingen, sowie in allen moussierenden Getränken. Auch im Wein und Bier ist die Kohlenäure ein nie fehlender wichtiger Bestandteil, durch dessen Fehlen der angenehme Geschmack und die belebende Wirkung dieser Getränke sehr beeinträchtigt sein würden.

Der Wohlgeschmack des Bieres hängt im wesentlichen von dem Kohlenäuregehalt ab. Es ist sogar unbedingt erforderlich, daß dieses Gas in dem Getränke in möglichst großer Menge vorhanden sein muß, wenn letzteres eine gute Beschaffenheit haben soll.

Die Anwendung der flüssigen Kohlenäure zum Bierausfischen.

Bei den Ausschankmethoden für das Bier ist es von der größten Bedeutung, daß der ganze Gehalt an Kohlenäure, den ein gutes Gebräu besitzt, in demselben erhalten bleiben muß, weil der angenehme erfrischende Geschmack verloren geht, sobald die normale Menge des darin aufgelösten gasförmigen Körpers nicht mehr vorhanden ist. Man spricht dann vom Schalwerden des Bieres.

Solche Qualitätsverschlechterung erfolgt stets bei den alten Ausschankmethoden, und zwar nicht allein durch Verminderung des Kohlensäuregehaltes, sondern auch durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft, weil diese immer solche organische Keime (Fermente) enthält, welche im Biere schädliche Gärungen hervorrufen, wodurch das Getränk verändert und dessen Wohlgeschmack vermindert wird.

Das Bier ist daher beim Aufbewahren und beim Ausschanken aus den Fässern in Gläser in sorgfältiger Weise so zu behandeln, daß sein Kohlensäuregehalt nicht vermindert und daß es mit der atmosphärischen Luft nicht in Berührung kommen kann. Von den alten Ausschankmethoden kann keine diese Bedingungen erfüllen. Bei ihnen erfolgt daher immer eine Qualitätsverschlechterung, sobald das Entleeren der Bierfässer nicht sehr schnell, d. h. in wenigen Stunden, vor sich gehen kann. In dieser kurzen Zeit geht ja auch etwas Kohlensäure verloren und die Gärungserreger gelangen in das Getränk; aber die Schäden werden übersehen, weil sie noch gering sind.

Sobald aber das Entleeren eines Bierfasses, sei es durch direktes Verzapfen bei offenem Spundloch, sei es durch Luftpression irgend welcher Art erfolgt, so treten nachstehende Erscheinungen auf:

1. Je größer der leere, sich mit atmosphärischer Luft füllende Raum des Fasses wird, um so mehr entweicht nach physikalischem Gesetz die Kohlensäure aus dem Biere, um sich mit der Luft zu vermischen, während umgekehrt, dem Lösungsvermögen entsprechend, etwas Luft vom Biere aufgenommen wird.

2. Alle in der Luft schwebend vorhandenen Gärungskeime senken sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit nieder und vermischen sich mit letzterer, um schädliche Veränderungen darin hervorzurufen.

Die älteren Ausschankmethoden.

Die früher gebräuchlichen Ausschankmethoden waren folgende:

1. Das Abzapfen mittels Hahnes bei geöffnetem Spundloch. Hierbei fließt das Bier durch den Zapfhahn in die Gläser, während der oberhalb der Flüssigkeit im Fasse entstehende leere Raum sich mit atmosphärischer Luft füllt, welche durch das geöffnete Spundloch eintritt.

2. Mittels einer Luftpumpe wird atmosphärische Luft komprimiert und in einen Windkessel gedrückt. Diese mit dem Schmierdunst der Pumpe verunreinigte dumpfe Kellerluft wird mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung in das verschlossene Bierfaß geführt und durch ihren Druck wird das Emporsteigen des Gebräus durch ein Rohr nach dem Zapfhahn bewirkt.

3. In einem starken Gefäße eingeschlossene atmosphärische Luft wird durch unten einfließendes Wasser einer Hochdruckwasserleitung zusammengepreßt, um in der unter 2. beschriebenen Weise zum Herausdrücken des Bieres aus den Fässern benutzt zu werden. Durch Kombination zweier solcher Gefäße, deren Ventile durch Schwimmer beeinflusst werden, findet abwechselnd die selbsttätige Entleerung des Wassers und der Wiedereintritt der atmosphärischen Luft, sowie die Umschaltung der Druckleitung statt. Die mechanische Kraft, welche sonst die Luftpumpe erforderte, wird bei diesen Apparaten durch die Druckwirkung der Hochdruckwasserleitung ersetzt.

Bei allen diesen Ausschankapparaten machen sich die oben erwähnten Schäden an der Qualität des Bieres um so mehr bemerkbar, je längere Zeit das Entleeren der Fässer in Anspruch nimmt. Nach 24 Stunden ist in allen Fällen der im Fasse gebliebene Rest ungenießbar geworden.

Die erwähnten Schäden sind nur dadurch zu vermeiden, daß

1. die im Biere vorhandene Kohlensäure darin erhalten bleibt,

2. das Getränk vor der Berührung mit atmosphärischer Luft geschützt wird. Dieses alles ist in vollkommenster Weise durch die Methode des Bierauschankes mit komprimierter Kohlensäure zu erreichen. Diese Methode ist daher die einzig rationelle, welche es gibt und geben kann.

Der Bierauschank mit flüssiger Kohlensäure.

Die flüssige Kohlensäure wird seit 1884 fabrikmäßig hergestellt und, in Stahlflaschen eingeschlossen, in den Handel gebracht. 500 l des gasförmigen Stoffes sind durch Kompression und Abkühlung auf etwa 1 l verdichtet und wiegen 1 kg. Bei geöffnetem Ventil geht die flüssige Kohlensäure unter bedeutender Druckwirkung in die Gasform zurück. Wenn sich dabei das Volumen bis auf 250 l vergrößert hat, so übt die entstandene gasförmige Kohlensäure noch einen Druck von 1 Atmosphäre aus. Es vermag demnach 1 kg flüssige Kohlensäure 250 l Bier aus einem Faße zu verdrängen und entsprechend dem Drucke 1 Atmosphäre solches ungefähr 10 m hoch zu drücken und durch einen Zapfhahn zum Ausfluß zu bringen.

Genügt eine geringere Druckhöhe als 10 m, so kann man demgemäß mit geringerer Spannung der Kohlensäure arbeiten. Da aber bei niedrigerem Drucke das Volumen der expandierenden Kohlensäure größer ist und sich um so mehr der Zahl 500 nähert, je geringer die Druckhöhe wird, so ist es leicht einzusehen, daß ein Schankwirt um so sparsamer arbeitet, in je geringerer Höhe er den Druck derselben zu halten vermag.

Die Ausschankmethode mit flüssiger Kohlensäure ist nun die folgende. An den Ventilstutzen einer Stahlflasche mit flüssiger Kohlensäure wird ein Druckreduzierventil angeschraubt und mittels Zinnrohr und Gummischlauch eine Verbindung mit dem Bierfaße durch den sogenannten Faßhahn hergestellt. Sobald das Flaschenventil geöffnet ist, tritt die gasförmig gewordene Kohlensäure mit einem durch das Regulierventil reduzierten Drucke in das Bierfaß ein, um den flüssigen Inhalt durch ein Rohr bis zu beliebiger Höhe emporzudrücken und durch Zapfhähne zum Ausfließen in untergehaltene Gläser zu bringen. Es können beliebig viele Fässer mit verschiedenen Biersorten gleichzeitig mit der verzweigten Kohlensäureleitung verbunden und durch gleich viele Zapfhähne zum Ausschank benutzt werden.

Bei dieser Methode wird der im Faße beim Ausschanken entstehende leere Raum mit Kohlensäure angefüllt. Da diese

dasselbe Gas ist, welches auch im Biere enthalten ist, so kann dieses seinen Kohlensäuregehalt nicht verlieren. Wenn durch die Schuld des Brauers das Bier zu arm an Kohlensäure ausgefallen ist, so wird durch Absorption dieses Gases noch eine Qualitätsverbesserung erzielt. Jahrzehnte lange Erfahrungen haben denn auch aufs klarste festgestellt, daß alle die Schäden der alten Schankmethoden durch die neue mit Kohlensäuredruck vollständig beseitigt sind. Durch die Kohlensäure wird das Bier in derselben guten Beschaffenheit, in welcher der Brauer es abliefern, erhalten. Die konservierende Eigenschaft der Kohlensäure ist so groß, daß das Bier eines Faßes, welches recht langsam entleert wird, von tadellos guter Beschaffenheit bleibt, auch wenn mehrere Wochen lang das Ausschanken unter Kohlensäuredruck fortgesetzt wird. Der gute Geschmack des Getränkes wird bis auf den letzten Tropfen erhalten. Auch die Verunreinigung der Leitungen des Ausschankapparates durch Hefenanatz findet bei Kohlensäuredruck nicht oder nur in minimaler Menge statt.

Wenn wir die Vorteile und Nachteile, sowie die Kosten der verschiedenen Schankmethoden gegen einander aufwiegen, so erweist sich auch in dieser Beziehung das Abzapfen mit Kohlensäuredruck als das beste, bequemste und billigste Verfahren.

Bei den Luftdruckapparaten ist bei langsamem Entleeren der Fässer immer mit Bierverlust zu rechnen; denn der mehrere Gläser füllende Rest des Faßes kann den Gästen nicht mehr dargereicht werden. Das Luftpumpen ist eine unbequeme zeitraubende Arbeit, für die immerhin der Arbeitslohn gerechnet werden muß. Das Wasser der Hochdruckleitung kostet auch bares Geld. Das Reinhalten der Luftdruckapparate ist lästig und verursacht Kosten. Bei den Kohlensäure-Bierdruckapparaten findet kein Bierverlust statt. Der Apparat ist leicht zu behandeln und alle mechanische Arbeit leistet die Kohlensäure selbst. Das Reinhalten des Apparates ist eine sehr leichte Sache.

Die Ausgabe für die verbrauchte Kohlensäure ist eine so geringfügige, daß sie durch die sonstigen Vorteile reichlich ausgeglichen wird.

Wenn die Druckhöhe von der Kellersohle, auf der das Faß steht, nach dem Schankhahn 6 bis 7 m beträgt, so kann man mit 10 kg flüssiger Kohlensäure mehr als 30 hl Bier verzapfen. Die etwa 0.15 Pf. Kosten, welche durch die Kohlensäure für 1 l Bier erwachsen, sind geringer, als der Wert des bei anderen Schankmethoden verloren gehenden Bieres. Der Hauptnutzen, den wir hier nicht berechnen wollen, liegt aber in dem vermehrten Ausschank; denn von dem Biere, das dem Gaste so gut schmeckt, trinkt er sicher ein oder zwei Glas mehr als sonst, wo es ihm nicht so gut mundete.

Kontrollwage und Finimeter.

Um zu erkennen, ob eine Kohlensäureflasche bald entleert ist, damit rechtzeitig eine volle bestellt werden kann, verwendet man folgende zwei recht brauchbare Vorrichtungen.

1. Die Kontrollwage. Dieselbe ist eine Federwage, auf welcher die zu entleerende Flasche beständig ruht, während sie mit der Ausschankvorrichtung durch ein leicht biegsames Kautschukrohr verbunden ist. Der Zeiger der Wage zeigt beständig das Bruttogewicht der Flasche an, so daß durch Abzug des an der Flasche verzeichneten Taragewichtes die Menge der noch vorhandenen Kohlensäure schnell berechnet werden kann.

2. Das Finimeter. Solange flüssige Kohlensäure in einer Flasche vorhanden ist, bleibt der Druck konstant. Sobald aber die Flasche so weit geleert ist, daß nur noch gasförmige Kohlensäure von etwa 51 Atmosphären Spannung vorhanden ist, fängt der Druck an zu sinken. In diesem Zeitpunkte sind noch ungefähr $1\frac{1}{3}$ kg Kohlensäure, welche für reichlich 4 hl Bier ausreichen, in der Flasche vorhanden. Das Finimeter ist ein kleines Manometer, dessen Zeiger, solange noch flüssige Kohlensäure in der Flasche ist, auf einem roten Striche stehen bleibt. Sobald er aber von dem roten Strich heruntergeht, ist es Zeit für die Herbeischaffung einer vollen Flasche. Das Finimeter ist außerdem noch ein empfindlicher Apparat zum Erkennen von Undichtigkeiten in der Leitung oder an dem Bierfaße. Sobald solche vorhanden sind, geht bei geschlossenem Flaschenventil der Zeiger des Finimeters schnell zurück.

Die Verwendung der flüssigen Kohlensäure in der Kellerwirtschaft und zur Weinverbesserung.

Die im Weine immer vorhandene Kohlensäure hat eine ganz hervorragende Bedeutung für dieses Getränk. Die Kohlensäure ist nicht allein für den Wohlgeschmack desselben ein wesentlicher Bestandteil, sondern sie ist auch ein vorzügliches Konservierungsmittel, welches dem Rahm- und Essigstich vorzubeugen und welches auch die dem Weine schädlichen Oxidationevorgänge zu hindern vermag. Die Kohlensäure ist es auch, welche in den Moselweinen die lieblichen Geruchstoffe besonders zur Geltung kommen läßt und welche denselben Frische und Lebendigkeit verleiht. Es liegt daher nahe, den Weinen, welche arm an diesem Stoffe sind, oder welche denselben im hohen Maße durch Filtrieren oder bei den Abstichen verloren haben, solchen wieder zuzuführen, um ihren Wohlgeschmack zu verbessern und sie verkäuflicher zu machen.

Die ersten Versuche, den Wein durch Zusatz von Kohlensäure zu verbessern, wurden schon im Jahre 1863 mit bestem Erfolge durch Meßler angestellt. Die künstliche Erzeugung dieses Gases setzte der Ausführung noch Schwierigkeiten entgegen; doch wurden gleich bei Beginn der fabrikmäßigen Herstellung der flüssigen Kohlensäure im Jahre 1883 die ersten Versuche mit dieser durch Heinrich Sieber in Traben an der Mosel angestellt und der dabei in Anwendung kommende Apparat im Laufe der Jahre verbessert. Heute

werden besonders an der Mosel und auch in anderen Gegenden bedeutende Mengen von Kohlensäure dem Weine zugesetzt, der dann sehr gesucht ist, weil er durch diese Behandlung „spritziger“ geworden ist.

In der bisherigen Kellerbehandlung, bei welcher die Weine durch Abstiche und dadurch herbeigeführte Berührung mit der Luft unter Verwendung entsprechender Mengen von Schwefel ausgebaut, d. h. luftbeständig und flaschenreif gemacht wurden, ist seit einiger Zeit die neue Methode in Anwendung gekommen, nach welcher die Weine unter Vermeidung von Luft und Schwefel immer unter 1 Atmosphäre von Kohlensäure lagern, um ihnen neben diesem Bestandteil auch die sonstigen Eigenschaften des jugendlichen Weines zu erhalten, für welche man heutzutage eine große Vorliebe hat.

Bekanntlich tritt bei dem Weine, welcher längere Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, das Rahmigerwerden ein, indem sich die durch dieselbe zugeführten niederen Pilzorganismen, unter ihnen auch der Rahmpilz, in großer Menge entwickeln. Um diese Pilzvegetation zu zerstören und zu hindern, werden die leeren Räume der nicht ganz vollen Fässer zeitweise eingeschwefelt.

Da dieses Verfahren in hygienischer Beziehung nicht ganz einwandfrei ist, so hat man sogenannte Schutz- oder Zapfspunde in Anwendung gebracht, durch welche das Spundloch so verschlossen wird, daß nur der Zutritt von filtrierter keimfreier Luft nach dem Innern möglich ist. Diese Vorrichtungen erfüllen nicht ganz ihren Zweck, da immer schon Keime im Faße vorhanden sind, deren Entwicklung auch in der filtrierten Luft vor sich geht. Das Einschwefeln ist deshalb auch hier nicht zu entbehren.

In allen Fällen ist es aber nicht zu vermeiden, daß der Wein einen großen Teil seines ihm eigentümlichen Kohlensäuregehaltes verliert und dadurch nach einiger Zeit schal und matt wird.

Durch die Behandlung des Weines in Fässern mit Kohlensäure wird nicht allein das Schalwerden desselben verhindert, sondern durch Anfüllen des leeren Raumes im Faße mit diesem Gase werden auch die Luft und deren

Gärungskeime ferngehalten, so daß das Rahmigwerden unmöglich und das Einschwefeln nicht erforderlich ist.

Das zum Einführen der Kohlensäure bisher benutzte Verfahren besteht darin, daß an den Ventilstutzen der Kohlensäureflasche ein Druckreduzierventil angeschraubt wird, von dem aus ein Zinnrohr durch das Spundloch in das betreffende Weinsfaß führt. Das am Boden entlang laufende Ende dieses Rohres ist mit feinen Löchern versehen, durch welche die Kohlensäure in feinen Blasen und mit Hilfe des Reduzierventiles mit geringem Druck zum Ausströmen gebracht wird. Die in die Höhe steigenden Gasblasen lösen sich im Weine auf und bringen die Flüssigkeit in Bewegung. Dadurch, daß man die Kohlensäure unter Anwendung von durchbohrten Spunden, in welche die Rohre dicht eingesetzt sind, durch mehrere Weinsäffer führt und ganz zur Absorption bringt, verhindert man einen Verlust derselben.

Anstatt des am Boden entlang laufenden, durchlöcherten Rohrendes hat man auch ein vielfach verzweigtes Gummirohr zur Anwendung gebracht und an dessen Zweigenden düsenartige Ansätze aus Hartgummi befestigt, welche ein inniges Mischen der ausströmenden Kohlensäure mit der Weinflüssigkeit bewirken sollen. 100 l Wein pflegen bis 3 kg Kohlensäure aufzunehmen.

Da die Berührung mit der atmosphärischen Luft dem Weine ebenso schädlich ist wie dem Biere, so hat sich die Anwendung der Kohlensäure beim Ausschank des ersteren auch sehr vorteilhaft erwiesen. Es wird diesem Getränk nicht allein der normale Kohlensäuregehalt und damit seine „Frische“ und „Süffigkeit“ erhalten, sondern es wird auch durch Ausfüllen des leeren Raumes mit Kohlensäure statt mit Luft das Rahmigwerden verhütet, ohne daß ein Einschlagen notwendig wäre.

Die Einrichtung für den Weinausschank mittels Kohlensäure ist ganz einfach und besteht aus folgenden Teilen:

1. Kohlensäureflasche mit Druckreduzierventil,

2. einem doppelt durchbohrten Gummispund, in welchen zwei mit je einem Hahn verschließbare Röhrchen dicht eingesetzt sind.

Das eine dieser nach außen hervorragenden Rohrenden wird durch einen Gummischlauch mit dem Druckreduzierventil dicht verbunden und nach Öffnen der beiden Hähne so lange Kohlenäure in den leeren Faßraum geleitet, bis alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Es können in gleicher Weise auch mehrere Fässer hintereinander so verbunden werden, daß das Gas aus der Flasche durch alle hindurch geführt wird. Man stellt den Druck am Reduzierventil auf $\frac{1}{10}$ Atmosphären ein und verhindert die Explosionsgefahr durch ein auf dem letzten Faße aufgesetztes Sicherheitsventil, welches bei $\frac{1}{10}$ Atmosphären Druck sich öffnet. Beim Abzapfen des Weines mittels gewöhnlicher Zapfhähne ergänzt sich der Druck mit Hilfe des Reduzierventiles immer auf $\frac{1}{10}$ Atmosphären, indem in den entstehenden leeren Faßraum stets eine entsprechende Gasmenge nachströmt.

Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Bereitung der moussierenden Getränke.

Die künstlichen Mineralwässer sind eine Nachbildung der natürlichen nach Maßgabe der chemischen Analyse. Zu medizinischen Zwecken werden viele der bekannten Mineralwässer künstlich bereitet. Die Sauerlinge, welche sich durch größeren Gehalt an Kohlensäure auszeichnen und wegen ihres angenehmen erfrischenden Geschmacks gern getrunken werden, fanden nach und nach immer größere Verwendung als erfrischende und der Gesundheit sehr zuträgliche Tafelgetränke. Es entwickelte sich im Laufe der Zeit eine bedeutende Industrie, welche sich mit der fabrikmäßigen Anfertigung dieser „Luxuswässer“ befaßte.

Als vollkommenstes und wohlgeschmeckendstes Sauerwasser wurde das der Quelle von Niederselters in Nassau angesehen und nachgebildet. Daher kam für solches moussirendes Tafelwasser allgemein der Name Selterswasser zur Aufnahme. Da in den Wein produzierenden Ländern das moussierende Wasser zum Mischen mit Wein vorwiegend benutzt wird, so imprägnierte man gewöhnliches salzfreies Wasser mit Kohlensäure und nannte dasselbe Sodawasser. In Deutschland bezeichnet man mit diesem Namen ein moussierendes Wasser, welches neben Kochsalz vorwiegend Natronkarbonat enthält.

Da diese moussierenden Wässer durch Zusatz von süßen Fruchtsäften, wie Himbeer-, Zitronen-, Erdbeer-, Ananassaft zc. einen lieblichen und angenehmen Geschmack erhalten, so wurden dieselben auch in Mischung mit solchen Säften

hergestellt und unter dem Namen Brauselimonaden (limonade gazeuse) in den Handel gebracht. In denselben wurden die Mineralsalze fortgelassen, weil durch das Natriumkarbonat die Fruchtsäure neutralisiert und der Farbstoff verändert wurde.

Auch die moussirenden Weine (Champagner, Sekt) werden in der Weise künstlich nachgebildet, daß man flaschenreife Weißweine mit einem bestimmten Gehalt an freier Weinsäure und Alkohol nach Zusatz des etwa Fehlenden, sowie nach Zufügen einer Essenz mit Kohlensäure unter einem Druck von 4 bis 7 Atmosphären sättigt und in Flaschen füllt, die in bekannter Weise sorgfältig verkorft und verschlossen werden.

Zur Herstellung aller dieser künstlichen moussierenden Getränke waren Apparate erforderlich, in denen man die Kohlensäure mit dem mit Salzen oder sonstigen Zusätzen versehenen Wasser oder dem Wein unter Druck innig vermischen und zur Absorption bringen konnte. Bis zum Beginn der Kohlensäureindustrie mußte die Kohlensäure stets künstlich erzeugt werden und geschieht solches zuweilen, namentlich da, wo flüssige Kohlensäure nur zu sehr hohen Preisen zu haben ist, auch heute noch. Zu diesem Zweck mußten die Apparate, welche zur Bereitung der moussierenden Getränke dienen, mit Kohlensäuregeneratoren versehen sein. Man unterscheidet hierbei zwei Systeme: Die sogenannten Pumpenapparate und die Selbstentwickler.

Bei den „Pumpenapparaten“ wird die ohne Druck in einfachen Generatoren aus Karbonaten und Mineralsäuren entwickelte und in Waschgefäßen gereinigte Kohlensäure unter einer Gasometerglocke gesammelt und mit Hilfe einer Kompressionspumpe so lange in ein Mischgefäß gepreßt, bis die in letzterem enthaltene, mit dem Gase durch mechanisch bewegte Mischflügel innig in Berührung gebrachte Flüssigkeit (Mineralwasser, Wein) bei einem bestimmten Drucke mit der Kohlensäure gesättigt ist. Das moussierende Getränk wird nun mit Hilfe einer besonderen Füllvorrichtung unter Druck in starke Flaschen gefüllt und letztere werden mittels Korkstopfen oder mechanischen Vorrichtungen dicht verschlossen.

Bei den „Selbstentwicklern“ sind Gasometer und Gaspumpe fortgelassen, so daß ein solcher Apparat nur aus dem Mischgefäß und dem Generator nebst Waschgefäßen besteht.

Das Mischgefäß hat dieselbe Einrichtung, wie das des Pumpenapparates. Es besteht aus einem liegenden zylindrischen Gefäße aus innen verzinnem Kupferblech. Dasselbe ist mit einer zentralen, durch die eine Stirnwand mittels Stopfbüchse nach außen geführte Welle versehen, an welcher im Innern des Gefäßes aus Metall oder Holz angefertigte Mischflügel angebracht sind. Mittels einer an dem nach außen hervorragenden Ende der Welle sitzenden Kurbel oder Riemscheibe kann dieses Rührwerk in rotierende Bewegung gebracht werden, um die im Mischgefäße vorhandene Flüssigkeit mit dem Kohlensäuregase gehörig durcheinander zu arbeiten.

Der Generator besteht aus einem starken, innen mit Blei ausgekleideten zylindrischen Metallgefäße, welches am Boden ein von außen zu bewegendes Rührwerk hat, um die zur Erzeugung der Kohlensäure dienenden Materialien (Karbonate und mit Wasser verdünnte Mineralsäuren) durcheinander mischen zu können. Die Materialien befinden sich anfangs in getrennten Räumen des Apparates. Gewöhnlich ist der Generator drehbar, und fließt die Säure erst dann in den untern, Karbonat und Wasser enthaltenden Raum, wenn der ganze Apparat in eine mehr oder weniger schräge Stellung gebracht wird. Der Apparat ist mit den nötigen Stützen zum Füllen und Entleeren, sowie mit Sicherheitsventil, Manometer, Ablassventil und Gasleitungsrohr versehen. An letzteres ist ein Druckschlauch angeschlossen, welcher die hoch gespannte Kohlensäure durch 3 bis 4 starke, aus Metall hergestellte Waschgefäße nach dem Mischgefäße hinführt, woselbst mit Hilfe des Rührwerkes die Absorption derselben bewirkt wird.

Die Menge der von dem Wasser, welches mit den Mineralsalzen versehen ist, aufzunehmenden Kohlensäure ist von dem Druck abhängig, unter welchem das Gas mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht wird.

Seitdem die flüssige Kohlensäure fabrikmäßig hergestellt und zu billigen Preisen geliefert wird, ist es nicht mehr vorteilhaft, die Kohlensäure selbst in den beschriebenen Apparaten zu erzeugen. Die Mineralwasserapparate sind seit dieser Zeit sehr vereinfacht und ist die Kunst, Mineralwässer anzufertigen, eine leicht zu erlernende geworden. Von den Apparateilen der alten Systeme sind nur die Mischgefäße und Wasserpumpen übrig geblieben.

Ein Mineralwasserapparat, bei dem flüssige Kohlensäure Verwendung finden soll, ist gewöhnlich in folgender Weise eingerichtet.

Den Hauptteil bildet das bekannte zylindrische, mit Rührwerk versehene Mischgefäß, welches auf einem Stativ oder auf einem Tische liegend angeordnet ist. Mittels einer Wasserdruckpumpe kann aus einem oben offenen Wasserbehälter das vorher mit Mineralsalzen versehene Wasser in das Mischgefäß gedrückt werden. Neben letzterem steht eine mit flüssiger Kohlensäure gefüllte Stahlflasche, an deren Ventilstutzen ein Druckreduzierventil angeschraubt worden ist. Dieses wird auf einen bestimmten Druck, gewöhnlich vier Atmosphären, eingestellt und mit dem Mischgefäß durch ein Rohr verbunden. Sobald die Verbindung hergestellt ist, strömt die Kohlensäure mit der geeigneten Spannung in das Mischgefäß und wird daselbst mit Hilfe des Rührwerkes zur Absorption gebracht.

Außer diesem aus den älteren Konstruktionen hervorgegangenen Apparaten mit mechanischer Mischung sind in neuerer Zeit noch andere entstanden, von denen hier nur der Lohmannsche Kieselapparat, welcher allgemeine Anwendung gefunden hat, erwähnt werden soll.

Der Absorber des Kieselapparates hat die Gestalt einer hohen abgestumpft kegelförmigen Säule. Er ist gewöhnlich aus innen verzinnem Kupferblech angefertigt und wird sein Innenraum durch einen Siebboden in zwei ungleiche Teile geschieden. Der längere obere Raum hat eine Füllung von walnußgroßen, gereinigten Koks- oder Bimssteinstücken, welche auf dem Siebboden ruht. Der untere Teil dient als Sammelbehälter für das imprägnierte Mineral-

wasser, dessen Menge durch ein Wasserstandsrohr zu erkennen ist. Am oberen Boden befinden sich ein Manometer, ein Sicherheitsventil, ein durch Hahn verschließbares Luftabflußrohr und das Eintrittsrohr für das Wasser, welches mit Hilfe einer Druckpumpe kontinuierlich oben in den Absorber gepreßt wird, damit es auf der Füllung langsam herabrieselt und mit der entgegenströmenden Kohlensäure gesättigt werden kann. Zur Verteilung des Wassers oben auf der Rieselsäule dient ein feinslöcheriger Siebboden. Die Kohlensäure wird unten mit genau regulierter Spannung in den Apparat eingeführt. Sie dringt in der Rieselfüllung empor, und das absorbierte Gas ergänzt sich immer wieder aus der mit Druckreduzierventil versehenen Stahlflasche. Während der Sättigung auf dem Wege durch die Rieselsäule verliert das Wasser die in ihm enthaltene Luft, welche mit der Kohlensäure nach oben geführt wird und sich unter dem oberen Boden sammelt. Man läßt sie durch das Abflußrohr von Zeit zu Zeit nach außen entweichen. Bei größeren Apparaten, bei denen das Wasser durch Motoren eingeführt wird, sind besondere Vorrichtungen vorhanden, welche die Luft regelmäßig abführen und welche die Zufuhr des Wassers nach Maßgabe der Abfüllarbeit genau regulieren.

Das mit Kohlensäure imprägnierte Mineralwasser oder das moussierende Getränk muß, damit das absorbierte Gas nicht wieder entweichen kann, unter dem im Mischgefäße herrschenden Drucke in die Flaschen gefüllt werden. Solches geschieht mit Hilfe von zweckmäßig eingerichteten Füllapparaten. Bei demselben wird die zu füllende Flasche mit ihrer Mündung gegen einen, die Ausflußöffnung des mit dem Mischgefäße verbundenen Füllhahnes umschließenden Gummiring mittels einer Fußhebelvorrichtung so lange gepreßt, bis sie, bei geöffnetem Hahn und unter langsamem Entweichenlassen der eingepreßten Luft, mit der imprägnierten Flüssigkeit gefüllt ist. Mittels einer an dem Füllapparate angebrachten Vorrichtung wird die Flasche sofort verkorft, bevor man dieselbe von der wieder geschlossenen Füllvorrichtung entfernt. Für Flaschen mit anderen Verschlüssen benutzt man entsprechend veränderte Abfüllapparate.

Verwendung der flüssigen Kohlenäure zur Kälteerzeugung.

Wenn flüssige Kohlenäure aus dem Behälter, welcher sie einschließt, in einen anderen, in dem sie durch Expansion in Gasform zurückgehen kann, überströmt, so entzieht sie den Gefäßwänden und den diese berührenden Körpern die Wärme, welche sie zu ihrer Verdampfung gebraucht. Umgibt man das Expansionsgefäß, welches möglichst große Oberfläche haben muß, mit einer Flüssigkeit, so wird dieser die Wärme, welche die Kohlenäure aufnimmt, entzogen. Auf diese Weise kann die Kühlflüssigkeit, welche meistens aus einer nicht gefrierenden Chlorkalziumlösung besteht, erheblich unter 0° abgekühlt werden und zum Kühlen von Räumen oder zur Eis-erzeugung verwendet werden. Die mit verflüssigten Gasen betriebenen Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen bestehen aus den folgenden Hauptteilen:

1. Dem Kompressor, welcher, durch Maschinenkraft getrieben, das expandierte Gas wieder verdichtet.
2. Dem Kondensator, in dem das heiß gewordene verdichtete Gas abgekühlt und in den flüssigen Zustand zurückgeführt wird.
3. Einem Spiralrohr nebst Expansionsventil. Durch letzteres wird das angesammelte verflüssigte Gas in das Spiralrohr abgelassen, damit in diesem die Expansion vor sich gehen kann.
4. Einem Behälter, in welchem das Spiralrohr in einer nicht gefrierenden Flüssigkeit eingetaucht liegt, damit letzterer die Verdauungswärme entzogen werden kann.

Die Kohlenäure oder das verflüssigte Gas, welches auch Ammoniak, schweflige Säure oder die Flüssigkeit Pictet sein kann, macht beständig folgenden Kreislauf. Nachdem sie im flüssigen Zustande in den Sammelraum hinter dem Condensator gebracht worden ist, läßt man sie durch das genau regulierte Expansionsventil in das Spiralarohr eintreten, damit sie daselbst verdampfe, die Verdampfungswärme aus der die Rohrschlange umgebenden Kühlflüssigkeit entnehme und diese bis unter den Gefrierpunkt des Wassers abkühle. Die so in Gasform übergegangene Kohlenäure wird durch ein Rohr dem Kompressor zugeführt und durch diesen soweit verdichtet, daß sie durch Abkühlung und Entziehung der aufgenommenen Verdampfungswärme in den flüssigen Zustand zurückgeht. Diese Abkühlung findet in der Kühlschlange des Condensators statt und wird durch Brunnenwasser bewirkt. Die so regenerierte flüssige Kohlenäure beginnt nun von neuem den eben beschriebenen Kreislauf.

Die aus einer Chlorkalziumlösung bestehende Kühlflüssigkeit läßt man in einem Rohrsystem zirkulieren, welches in einem zu kühlenden Raume angeordnet ist. Durch Ausübung der Kühlwirkung wird sie selbst wieder erwärmt und muß ihr die aufgenommene Wärme immer wieder beim Passieren des Gefrierbehälters entzogen werden.

Wenn man Eis erzeugen will, so werden mit Wasser gefüllte Formen aus Blech im Gefrierbehälter in die Kühlflüssigkeit so lange eingetaucht, bis das Wasser zu Eis erstarrt ist. Durch kurzes Eintauchen in warmes Wasser werden die Eisblöcke gelöst, so daß sie aus den Metallformen leicht herausgleiten.

Es ist eine wesentliche Bedingung, daß die Räume und Rohrleitungen der Eismaschine, in denen die Kohlenäure zirkuliert, vor der Inbetriebsetzung ganz von atmosphärischer Luft befreit worden sind und nur reine Kohlenäure in genügender Menge enthalten. Die flüssige Kohlenäure selbst, welche in Eismaschinen Verwendung finden soll, muß von guter, luftfreier Beschaffenheit sein.

Verwendung der flüssigen Kohlenäure zur Bereitung von Kohlenäurebädern.

Die natürlichen Säuerlinge, namentlich die mit Kohlenäure gesättigten Kochsalzwässer (wie Nauheim, Rehme) werden mit den besten Erfolgen auch zu Badezwecken benutzt. Balneologische Autoritäten schreiben die Wirksamkeit der zum Baden benutzten Säuerlinge der Kohlenäure zu, welche direkt die sehr zahlreichen Hautnerven und indirekt das ganze Nervensystem in energischer Weise beeinflusst und die Organe des menschlichen Körpers anregt, ihre Funktionen besser zu verrichten. Daher haben die Säuerlingsbäder bei vielen chronischen Krankheiten sich als heilsam erwiesen.

Die zum Trinken gebrauchten Mineralwässer hat man schon seit längerer Zeit nachgebildet. Die künstliche Anfertigung der Kohlenäure-Badewässer datiert erst aus neuerer Zeit. Doch sind diese Bäder schnell beliebt geworden.

Man bereitet das zu den Kohlenäurebädern dienende Sauerwasser in solchen Apparaten, welche den zur Herstellung der moussierenden Getränke dienenden ähnlich sind. In den meisten Fällen sättigt man gewöhnliches Brunnen- oder Leitungswasser bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Überdruck mit gasförmiger Kohlenäure, welche man mit Hilfe eines Druckreduzierventils aus einer Stahlflasche einströmen läßt.

In selteneren Fällen werden dem Wasser mineralische Zusätze, namentlich Kochsalz oder Badesalz, gegeben. In Badeorten, wo natürliche Soolquellen vorhanden sind, wird das Soolwasser mit Kohlenäure imprägniert.

Am besten eignen sich die sogenannten Nieselapparate zur Sättigung des meistens aus Hochdruckleitungen einge-

führten Wassers, da dieselben keine mechanische Kraft für das Mischen von Wasser und Gas erfordern und kontinuierlich arbeiten.

Das Erwärmen auf die Badetemperatur kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Man läßt gewöhnlich stärker mit Kohlensäure imprägniertes kaltes Wasser mit im Badeofen erhitztem, ungesättigtem Wasser in solchem Verhältnis zusammen einfließen, daß das Gemisch die gewünschte Temperatur und auch den erforderlichen Gehalt an Kohlensäure behält.

Das Erwärmen des gesättigten Wassers auf 30—35° C. kann auch mittels einer Heizschlange erfolgen, welche im Sammelreservoir angeordnet ist oder welche jedesmal in die Badewanne eingelegt und mit der Dampfleitung verbunden wird.

Damit die Kohlensäure recht fest an dem Wasser haftet, ist es erforderlich, daß die flüssige Kohlensäure, welche zum Imprägnieren verwendet wird, eine reine, luftfreie Beschaffenheit hat. Auch muß bei der Sättigung des Badewassers die ausgeschiedene Luft sorgfältig beseitigt werden. Vor Beginn des Betriebes muß die atmosphärische Luft vollständig durch Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt werden.

Die Verwendung der flüssigen Kohlen Säure zum Feuerlöschten.

Zu Feuerlöschzwecken kann die flüssige Kohlen Säure in zweierlei Weise benutzt werden. Erstens kann die in ihr aufgespeicherte mechanische Kraft dazu benutzt werden, Wasser auf einen brennenden Gegenstand zu schleudern. Zweitens kann die feuerlöschende Wirkung der Kohlen Säure dazu dienen, mit Hilfe von geeigneten Apparaten ausgebrochenes Feuer im Entstehen selbsttätig auszulöschen.

Die Einrichtung der ersten Art von Löschapparaten ist sehr einfach. Ein fahrbarer oder auch tragbarer, geschlossener, zylindrischer Wasserkessel, welcher unten einen durch Hahn verschließbaren Rohrstutzen für den Spritzenschlauch hat, wird mit einer mit Druckreduzierventil versehenen Kohlen Säureflasche verbunden. Sobald der Kohlen Säuredruck auf das Wassergefäß einwirkt, wird das Wasser bei geöffnetem Hahn aus dem Schlauchmundstück mit Behemenz herausgeschleudert. Der Kessel ist mit Manometer und Sicherheitsventil versehen, und das Reduzierventil wird so eingestellt, daß der Druck genügt, um mit hinreichend hohem Wasserstrahl brennende Gebäude zu bespritzen. Eine wichtige Neuerung des Verfassers an diesem Apparate ist die, daß die Kohlen Säureflasche mit der Ausflußöffnung nach unten aufgestellt wird. Das Druckreduzierventil, welches man für diesen Zweck besonders einrichtet, ist unten am Wasserkessel so angeordnet, daß die durchfließende flüssige Kohlen Säure im Wasser selbst expandieren und letzterem die Verdampfungswärme entziehen kann. Auf diese Weise wird verhindert, daß durch Bildung von fester Kohlen Säure das

Flaschenventil sich bald verstopft und der flüssige Inhalt der Flasche zum Theil zu einer festen Masse erstarrt.

Ein Feuerlöschapparat der zweiten Art ist in folgender Weise eingerichtet. Eine Batterie von Kohlenäureflaschen ist mit den Ventilen nach unten aufgestellt und münden die Ventilstutzen in ein gemeinschaftliches Rohr ein. Dieses wird so weit verlängert, daß es bis zu der Stelle hinreicht, wo der Ausbruch des Feuers verhindert werden soll. Wir wollen ein bestimmtes Beispiel wählen. Es soll das Kohlenlager eines Schiffes vor Selbstentzündung geschützt werden. Man wird dann das Leitungrohr, welches die flüssige Kohlenäure aus den Flaschen nach der Brandstelle hinführen soll, vielfach verzweigen und die Zweigenden, nachdem sie mit Gewindestopfen aus einer leicht schmelzbaren Legierung nebst Dichtungsringen verschlossen sind, mit dem zu schützenden Kohlenvorrat bedecken. Erfolgt nun an irgend einer Stelle eine Selbstentzündung der Kohlen, so wird durch die Hitze der Stopfen des daselbst befindlichen Rohrzweiges geschmolzen. Die Kohlenäure fließt aus, löscht das Feuer und bewirkt durch das Ausströmen durch ein geeignetes Mundstück ein anhaltendes Pfeifen, um Personen herbeizurufen, welche die Kohlenäure sofort wieder absperrren.

Anwendung der Kohlensäure zum Treiben von Motoren.

Das hochgespannte Gas, welches durch Expansion der flüssigen Kohlensäure entsteht, kann wie der Wasserdampf und in gleichen Maschinen zur Krasterzeugung verwendet werden, wenn die zum Verdampfen und Expandieren erforderliche Wärme vorher und in der Maschine selbst in genügender Menge dem Kraftmedium zugeführt wird. Da diese Betriebskraft wegen des verloren gehenden Materiales sich sehr teuer stellt, so kann nur in besonderen Fällen davon Gebrauch gemacht werden.

In Sondra in Thüringen wurde fast ein Jahr lang mit dem hochgespannten Gase einer natürlichen Quelle eine etwa 80pferdige Verbundmaschine getrieben. Das mit 12 Atmosphären Spannung der Maschine zugeführte Kohlensäuregas wurde vorgewärmt und die hohlen Wände der beiden Zylinder und des Receivers wurden mit Wasserdampf erhitzt.

Die flüssige Kohlensäure läßt sich in der Weise zur Krasterzeugung verwenden, daß das Material nicht verloren geht, sondern im Kreislauf immer wieder verflüssigt und zu demselben Zwecke benutzt werden kann.

Da die kritische Temperatur der Kohlensäure (30.92°C.) nicht erheblich höher liegt, als die durchschnittliche Temperatur von Luft und Wasser, so ist man immer in der Lage, durch Wasserkühlung die genügend verdichtete Kohlensäure in den flüssigen Zustand überzuführen. Umgekehrt kann man durch geringe Temperatursteigerung über den kritischen Punkt die schnelle Überführung der flüssigen Kohlensäure in die Gas-

form bewirken und dadurch eine ganz bedeutende Druckvermehrung erzielen.

Wenn 1 Raumteil flüssige Kohlensäure einen festen Behälter ausfüllt, so hat dieselbe bei 15° C. eine Spannung von etwa 52 Atmosphären. Durch genügend starke Erwärmung über die kritische Temperatur hinaus steigt der Druck bis auf annähernd 500 Atmosphären, da 500 Raumteile Gas in 1 Raumteil der Flüssigkeit enthalten sind. Diese enorme

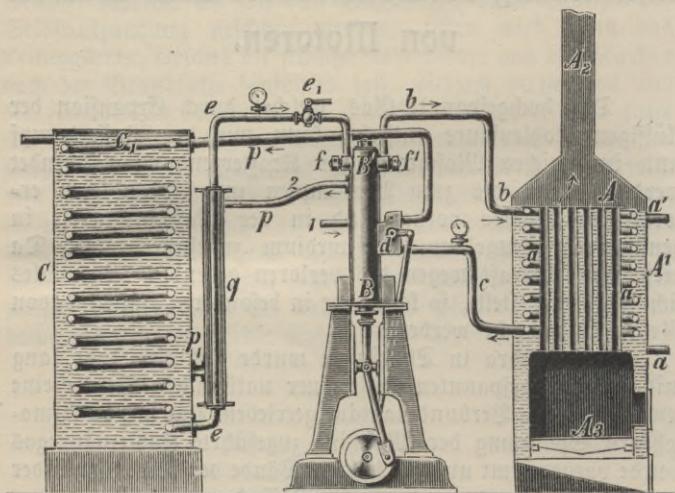


Fig. 65.

Druckvermehrung wird durch einen geringen Wärmeaufwand erzielt, da die spezifische Wärme der Kohlensäure nur 0.2169 und die Verdampfungswärme der flüssigen Kohlensäure nur 65 Kalorien beträgt (gegenüber 600.5 Kalorien beim Wasserdampf).

Zwecks Benutzung der Druckdifferenz, welche durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen genügend verdichteter Kohlensäure erzeugt wird, zum Treiben einer Kraftmaschine erhielt zuerst Franz Windhausen ein deutsches

Reichspatent für die nachstehend beschriebene Maschine, deren Einrichtung durch die Figuren 65 und 66 veranschaulicht wird.

In dem Verdampfer A wird in der starkwandigen Rohrspirale A¹ eingeschlossene flüssige Kohlensäure durch erhitztes Wasser, welches das Spiralarohr umgibt, durch Erwärmen auf 35 bis 45° verdampft. Es soll auf diese Weise ein Druck von 70 bis 150 Atmosphären erzeugt werden. Das hochgespannte Gas wird durch das Rohr C nach einem oder mehreren eigentümlich konstruierten Dampfzylindern B (siehe Fig. 66) geführt, um daselbst einen Kolben zu bewegen und die so erzeugte Arbeitsleistung in bekannter Weise auf einen Bewegungsmechanismus zu übertragen.

Nachdem die Kohlensäure durch Expansion ihre Kraftwirkung ausgeübt hat, strömt sie durch q in den Kondensator C, woselbst sie in dem Spiralarohr C¹ durch Wasserführung wieder verflüssigt wird. Eine Speisepumpe B¹ führt die flüssige Kohlensäure in den Verdampfer A zurück, damit sie aufs neue zur Krafterzeugung dienen kann.

Der Dampfzylinder B (siehe Fig. 66), welcher aus Gußstahl, Schmiedeeisen oder Bronze angefertigt ist, hat im oberen Ende eine engere, im unteren Teile eine weitere Bohrung, in welchen sich die beiden aus einem Stück bestehenden Kolben E und E¹ bewegen. Die Kolbenstange E², welche unten durch eine Stopfbüchse gedichtet wird, ist in bekannter Weise mit Pleuelstange, Kurbel und Welle verbunden. Der Ringraum über dem Kolben E¹ dient zur

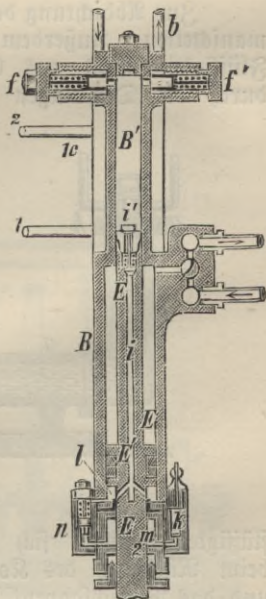


Fig. 66.

Aufnahme der hochgespannten Kohlenäuredämpfe; der obere zylindrische Raum B^1 über dem Kolben E nimmt die verflüssigte Kohlenäure aus dem Kondensator auf, sobald sich der Kolben E nach unten bewegt. Bei der Aufwärtsbewegung des Kolbens wird die Kohlenäure in den Verdampfer gepreßt. Der durch ein Exzenter bewegte Verteilungsschieber d vermittelt den Zu- und Austritt des Kohlenäuredampfes.

Zur Abdichtung der Kolben dienen Leder- oder Metallmanschetten. Außerdem wird über dem Kolben E eine Flüssigkeitsschicht aus Glycerin automatisch erhalten. Die durch die Dichtungen nach unten entweichende Schmier-

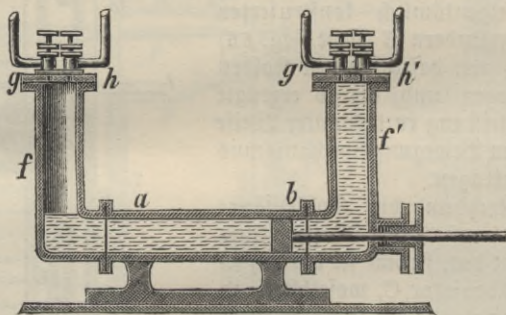


Fig. 67.

flüssigkeit sammelt sich in einem Ringraum l, aus dem sie beim Rückgang des Kolbens jedesmal durch den Kanal i und das Rückschlagventil i^1 wieder nach oben befördert wird.

Der Pumpenzylinder B^1 hat hohle Wände, durch welche während der Arbeit Kühlwasser fließt.

Die Windhausensche Maschine soll offenbar mit hochgespannter Kohlenäure arbeiten, von der ein Teil verflüssigt ist. Der Verfasser dieses Buches veröffentlichte 1896 *) seine Konstruktion eines Kohlenäuremotors, bei dem die Hohlräume, in denen die Kohlenäure zirkuliert, fast ganz mit

*) Zeitschrift f. d. ges. Kohlenf.-Ind. 1896, 1 bis 3.

flüssiger Kohlenäure angefüllt sind. Die Arbeitsleistung soll bei derselben durch die enorme Drucksteigerung erzeugt werden, welche durch das Erhitzen der flüssigen Kohlenäure über die kritische Temperatur hervorgerufen wird.

In dem Zylinder *a* (Fig. 67) wird durch hochgespannte Kohlenäuredämpfe ein Kolben *b* hin- und herbewegt, der in

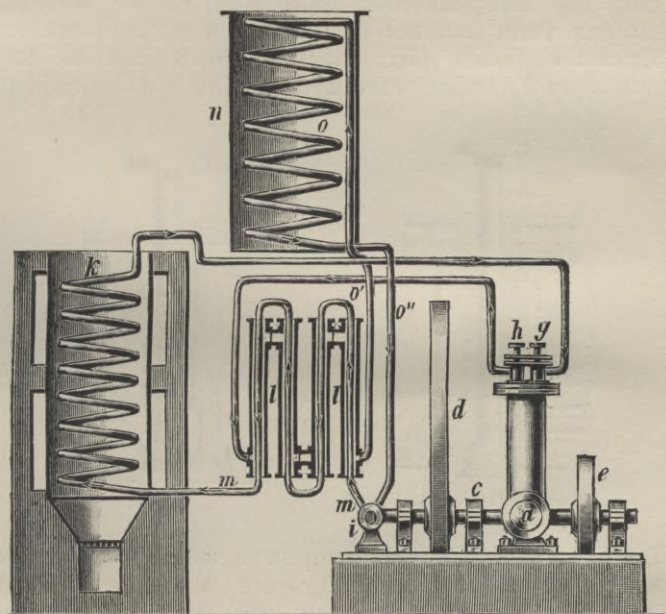


Fig. 68.

bekannter Weise durch Kreuzkopf, Pleuelstange und Kurbel eine Welle *c* (Fig. 68) mit Schwungrad *d* und Kraftübertragungsscheibe *e* in Drehung versetzt.

Der Zylinder *a* ist mit zwei Kammern *f* und *f*¹ versehen, in welche und aus welchen die Einlaßventile *g* *g*¹ und die Auslaßventile *h* *h*¹ münden. Die Konstruktion dieser Ventile zeigen die Figuren 69 und 70. Die Fortsätze *f* und *f*¹

des Zylinders a dienen zur Aufnahme einer dichtenden und schmierenden Flüssigkeit (Glycerin, Öl), welche den Kolben stets abschließen und gleichzeitig die Ausfüllung der schädlichen Räume neben zuverlässiger Dichtung von Kolben und Kolbenstangen=Stopfbüchse bewirken soll.

Hin- und Hergang des Kolbens b werden dadurch erzielt, daß man auf einer Seite desselben bis über den kritischen Punkt erwärmte Kohlenensäure in den entsprechenden Raum f einströmen läßt, auf der anderen Seite die dort vorhandene Kohlenensäure durch Abkühlung auf 15° C. verflüssigt.

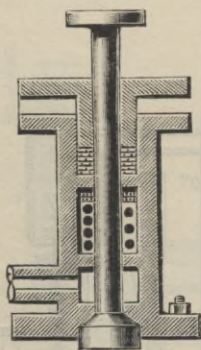


Fig. 69.

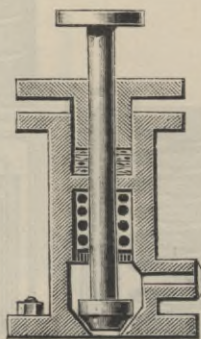


Fig. 70.

Die sich ergebende Druckdifferenz zwischen beiden Seiten des Kolbens ist als Arbeitsdruck anzusehen; nur muß der Druck abgerechnet werden, welcher auf eine Pumpe i ausgeübt wird, die ihrerseits bei jedem Kolbenhube das nötige Quantum flüssiger Kohlenensäure in einen Überhitzer k treibt. Da diese Pumpe, weil sie nur flüssige Kohlenensäure von der nötigen Menge zu bewegen hat, einen bedeutend (zehnfach) geringeren Kubikinhalt hat als der Arbeitszylinder, so ist dieser Kraftabzug kein sehr hoher und es resultieren für die Maschine bedeutende Druckdifferenzen der einen Kolbenseite gegen die andere. Die bedeutenden Kraftleistungen werden durch geringen Wärmeaufwand erzielt und zeichnet sich der Motor

noch dadurch aus, daß er nur geringe Dimensionen bei großer Arbeitsleistung zu haben braucht.

Der Gang und die Arbeitsweise der Maschine sind folgende:

Nach Fig. 67 ist das Einlaßventil zum Raume f geöffnet gewesen und die durch Temperaturerhöhung in dem Überhitzer k in Gasform übergeführte und auf einen hohen Druck gebrachte Kohlensäure hat die Flüssigkeit aus f verdrängt und damit den Kolben b nach rechts verschoben. Wird jetzt das Auslaßventil h geöffnet, dessen Rohrleitung in einen Raum l mündet, in welchem nur ein Druck von 52 Atmosphären herrscht, so entweicht die gasförmige Kohlensäure aus h in diesen Raum, da sich gleichzeitig auf der mit f^1 verbundenen Seite des Kolbens das Einlaßventil g^1 öffnet, um die entsprechende Menge Kohlensäure, welche durch die Pumpe i und Rohrleitung m in den Überhitzer k gedrückt ist, in den Raum f^1 zur Verdrängung der darin befindlichen Flüssigkeit einzulassen.

Der erwähnte Raum l kann behufs Ausnutzung der der entweichenden Kohlensäure zugehörigen Wärme zum Vorwärmer mit Röhrensystem ausgebildet werden, wie Fig. 68 zeigt. Von dem Raume l aus geht die auf einer Seite des Kolbens zur Kraftleistung benutzte und durch das Auslaßventil g entweichende Kohlensäure in den Kondensator n , dessen Rohrschlange o mit den Räumen l durch die Leitung o^1 in Verbindung steht. Bei 52 Atmosphären Kompressionsdruck und Temperaturerniedrigung auf 15° C. tritt hier wiederum Verflüssigung der Kohlensäure ein. So wird bei jedem Hube der Vorrat an flüssiger Kohlensäure vermehrt, während diese in demselben Maße durch die Rohrleitung mit Hilfe der Pumpe i in den Überhitzer k getrieben wird, um den Vorrat der hochgespannten Kohlensäuredämpfe zu ergänzen.

Wenn die Pumpe i einseitig wirkend ist, so hat sie bei jedem Hube das Quantum Kohlensäure zu befördern, welches, in Gasform übergeführt, die Räume f unter Beibehaltung des vorgesehenen Druckes so weit ausfüllt, bis zum Abschluß der Einlaßventile die Expansionsperiode in der Maschine selbst beginnen soll. Naturgemäß kann die Pumpe i auch

zweiseitig wirken und mit entsprechend kleineren Dimensionen angefertigt werden.

Die Steuerung der Ventile erfolgt, analog denen der Dampfmaschinen oder Gasmotoren, von der Schwungradwelle aus durch Zwischenwellen mit geeigneten Antriebsmechanismen. Die Schließung der Ventile kann entweder zwangsläufig oder freifallend gemacht werden. Die Expansion der Kohlensäure kann auch in zwei Zylindern nach Woolfschem Compound- oder Receiver-Compoundsystem erfolgen. *)

Zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse der Arbeitsleistung und des Wärmeverbrauches des Lohmannschen Kohlensäuremotors möge nachstehendes Beispiel dienen:

Der Raum des Zylinders a soll 3 l betragen. Dann sind zu seiner Füllung 150 l gasförmiger Kohlensäure von gewöhnlichem Luftdruck erforderlich, damit das Gas nach seiner Expansion beim Verlassen des Zylinders durch eines der Auslassventile h oder h^1 noch ungefähr 52 Atm. Spannung hat und im Kondensator lediglich durch die Abkühlung wieder verflüssigt werden kann. Diese $150 \text{ l} = 300 \text{ g}$ Kohlensäure nehmen verflüssigt nur einen Raum von 353 cm^3 ein. Die Pumpe i muß also für jede Zylinderfüllung 353 cm^3 , für jede Umdrehung 706 cm^3 flüssige Kohlensäure fortbewegen. Durch die Zulassventile g und g^1 werden also jedesmal 353 cm^3 bis stark über den kritischen Punkt im Überhitzer erwärmte Kohlensäure in die Zylinderkammern f und f^1 eingelassen. Das Einlassventil wird so reguliert, daß nach etwa ein Viertel-Zylinderfüllung lediglich der Expansionsdruck der eingelassenen 300 g Kohlensäure die Weiterbewegung des Kolbens bewirkt. Am Ende des Hubes haben dann die anfänglich 353 cm^3 Kohlensäure ihr Volumen bis auf $3 \text{ l} = 3000 \text{ cm}^3$ vergrößert. Sie haben infolge der erhöhten Temperatur noch so viel Spannungsüberschuß, um beim Öffnen eines der Auslassventile freiwillig in den Vorwärmer l und Kondensator o überzufließen und daselbst durch Abkühlung verflüssigt zu werden; denn es sind immerhin noch 150 l

*) Vielleicht ist die Korlißsteuerung für diese Maschinen auch geeignet.

gasförmiger Kohlensäure gewöhnlichen Druckes auf 3 l, also 50 l auf 1 l zusammengepreßt, und gehen diese, in den Kondensator durch die Bewegung des Kolbens gedrängt, lediglich durch Abkühlung in den flüssigen Zustand über, um den Vorrat an flüssiger Kohlensäure zu ergänzen.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich die Dimensionen des Zylinders a und der Pumpe i.

Wenn der bei beiden gleiche Hub z. B. 50 cm beträgt, so muß bei 3 l Inhalt des Zylinders a dessen Kolbendurchmesser 8.75 cm, dessen Kolbenquerschnitt 60 cm² betragen. Die Pumpe i hat dann, wenn sie doppelwirkend ist, bei 353 cm³ Inhalt 7.06 cm² Kolbenquerschnitt und 3 cm Kolbendurchmesser.

Nehmen wir nun an, daß die im Überhitzer erwärmte flüssige Kohlensäure nur einen Druck von 452 Atm. ausübt, und die in dem Zylinder eingeführte, hochgespannte Kohlensäure nach der Expansion nur noch 52 Atm. drückt, so ist der Durchschnittsdruck auf der arbeitenden Kolbenseite gleich $\frac{452 + 52}{2}$ = 252 Atm., dem ein gleichmäßiger Druck von 52 Atm. auf der anderen Kolbenseite entgegenwirkt. Die Differenz 252 — 52 = 200 Atm. ist dann Arbeitsdruck, welcher den Kolben hin- und herbewegt.

Erfolgt eine Umdrehung in 1 Sekunde, so beträgt die Arbeitsleistung der Maschine 60 . 200 = 12.000 kg pro Sekunde und Meter.

Der Pumpenkolben i hat in derselben Zeit einen Druck von 7.06 . 400 = 2824 kg zu überwinden, so daß 12.000 — 2824 = 9176 kg pro Sekunde und Meter als Bruttoeffekt der Maschine übrig bleibt.

Bei 60 Umdrehungen pro Minute haben wir bei der gedachten Maschine pro Stunde 60 . 60 . 2 . 0.3 gleich 2160 kg flüssiger Kohlensäure von 15° C zu verdampfen, d. h. auf etwa 50° C zu erwärmen. Wir gebrauchen dazu 2160 (65 + 35 . 0.2164) gleich 156751 Kalorien. Hierbei ist 0.2164 die spezifische Wärme der Kohlensäure und 65 Kalorien die latente Verdampfungswärme.

Da 1 kg Steinkohle beim Verbrennen 4500 effektive Kalorien erzeugt, so wird unsere mehr als 100 HP leistende Maschine pro Stunde etwa 35 kg Steinkohle erfordern, also weniger als die Hälfte des Brennmaterials, welches eine größere Dampfmaschine in vollkommenster Ausführung beansprucht.

Bei den enormen Drucken, welche bei dieser Maschine zur Wirkung kommen, könnte es bedenklich erscheinen, die einzelnen Teile in genügender Stärke herstellen zu können, ohne daß ihr Zweck dadurch erreichbar wird. Doch sind solche Bedenken leicht zu widerlegen. Für die Rohrspiralen, welche man ja in mehrfache Stränge mit parallelen, wieder zusammenlaufenden Windungen verzweigen kann, genügen Mannesmann-Stahlröhren von 20 mm lichter Weite, welche bei 5 mm Wandstärke 1000 Atm. Probedruck aushalten und für 500 Atm. Arbeitsdruck hinreichend stark sind. Bei dieser Wandstärke ist die Wärmeleitung bei den Kühl- und Erhitzungsschlangen mindestens so gut wie bei Dampfkeffeln, deren Blechstärken meistens mehr als 5 mm betragen. Den Dampfzylinder kann man genügend stark aus Gußstahl herstellen.

Vollkommene Dichtung des Kolbens und der Kolbenstangen-Stopfbüchse ist mit Hilfe der Absperr- und Schmierflüssigkeit unschwer zu erzielen. Die Ventile, welche bei eben so hohem Gasdruck der Kompressoren Verwendung finden, schließen für die kurzen Zeiträume der Hube dicht. Große Sorgfalt muß auf die Ausführung der vier Ventil-Stopfbüchsen verwendet werden. Es dürfte sich empfehlen, die Ventilsitze immer nach oben und die Stopfbüchsen nach unten gerichtet anzuordnen, damit auch hier durch eine schmierende Absperrflüssigkeit die Dichtung der Stopfbüchsen eine vollkommene wird.

Sachregister.

- Abforber 248.
 Absorptionstemperatur 244.
 Aethylen 140.
 Alkalikarbonate 216.
 Alkoholhydrokarbongas 147.
 Ammoniak 163.
 — flüssiges 164, 174.
 — aus Salmiak 166.
 — — Gaswasser 167.
 Ammoniumnitrat 161.
 Andreolis Ozonapparat 127.
 Andrews 3.
 Anlage für Kohlenäurefabrikation 244.
 — für Kohlenäurefabrikation aus Koks gasen 244.
 — für Kohlenäurefabrikation aus Kalkofengasen 249.
 Arborventil 38.
 Argon 63, 64.
 Atmosphärische Luft 62.
 — — Bestandteile 63.
 — — Feuchtigkeit 66.
 Aethylen 141.
 Barometer 67.
 Barhumsperoxyd 96.
 Beleuchtung durch Kalklicht 81.
 Bessmerprozeß 118.
 Bierauschank mit flüssiger Kohlen- säure 278, 281.
 — ältere Methoden 279.
 Blas Verfahren 145.
 Bleichen durch Ozon 129.
 Braunstein 86.
 C'agniard de la Tour 3.
 Cailletet 9.
 Chlor 148.
 — Eigenschaften 150.
 — flüssiges 150.
 — Herstellung 156.
 — Verwendung 158.
 — aus Magnesiumchlorid 158.
 Chlorhydrat 149.
 Chlorkalk 87.
 Chlorkalziumzylinder 24.
 Chlornasser 148.
 Chlornasserstoff 153.
 — aus Magnesiumchlorid 156.
 Deaconprozeß 157.
 Dewar 78.
 Dewargefäße 77.
 Diffusion der Kohlenäure 196.
 Dolomit 218.
 Drion 3.
 Druckreduzierventil 41.
 Drummondsches Kalklicht 81, 118.
 Eisenspat 220.
 Elektrolytische Sauerstofferzeugung 110.
 — Wasserstofferzeugung 135.
 Erhaustor 248.
 Faraday 2, 3.
 Feuerlöschten durch Kohlenäure 297.
 Fesselballon 138.
 Finimeter 283.
 Flasche, schmiedeeiserne 25.

- Flaschenventile 33.
 Fluor 8.
 Flüssige Luft 68.
 — — Gefäße für 77.
 — — Versuche mit 76.
 — — Verwendung der 78.
 Füllvorrichtungen 21, 22.
 Gärungskohlensäure 265.
 Garutis-Apparat 112.
 Gase, Verdichtung der 9.
 — Verflüssigung der 14.
 Gaskell und Hurters Verfahren 272.
 Gasquelle 211.
 Heilwirkung des Sauerstoffes 80, 122.
 Heizvorrichtung zum Umfüll-
 apparat 56, 58.
 Heliographie 120.
 Helium 63, 65.
 Holzkohlenzylinder 24.
 Inhalation mit Sauerstoff 121.
 Kaliumchlorat 86.
 Kaliumdichromat 87.
 Kaliumcarbonate 239.
 Kalkofen, Kalkofengase 249, 250.
 Kalkspat 216.
 Kalkstein 216.
 Kälteerzeugung durch Kohlensäure 293.
 Kalziumcarbid 143.
 Kalziumcarbonate 216.
 Kalziumplumbat 98.
 Carbonate der schweren Metalle 220.
 Kellerwirtschaft, Verwendung der
 Kohlensäure in der 284.
 Kellwin Lord 85.
 Kindlers Ofen 244.
 Kinematographische Bilder 81.
 Knallgas 81.
 Knallgasbrenner 90.
 Knallgasflamme 90.
 Knoop's Verfahren 259.
 Kohlenoxydgasvergiftung 122.
 Kohlensäure 182.
 — Absorption der 203.
 — Absorptionsapparate 198.
 — chemische Eigenschaften 186.
 — Diffusion der 196.
 — aus Erdkarbonaten 258.
 — fabrikmäßige Erzeugung der
 227.
 — feste 194.
 — flüssige 162.
 — freie 208.
 — aus Gasgemischen 255.
 — aus Gasquellen 211.
 — Geschichtliches über 182.
 — gebundene 215.
 — Herstellung aus Carbonaten
 221.
 — — aus natürl. Quellen 223.
 — — aus Koks gasen 244.
 — — Kalkofengasen 249.
 — künstliche Erzeugung der 221.
 — Löslichkeit in Wasser 196.
 — Motoren 299, 300, 303.
 — physikalische Eigenschaften 190.
 — Verwendung der 278.
 — Volumenveränderung durch Druck
 191.
 — Vorkommen in der Natur 208.
 Kohlensäurebäder 295.
 Kohlensäuretransportwagen 42.
 Koks 234.
 Koks gas 244.
 Kokssturm 248.
 Kompressoren 14.
 Kondensatoren 19.
 Kontrollwagen 283.
 Kühler 19.
 Kühler für Laugen 254.
 Kupferlasur 220.
 Krypton 63, 66.
 Lane und Bullmanns Verfahren 258.
 Lanthanit 220.
 Laterna magica 81.
 Laugen 236.
 Laugenkessel 234.
 Laugenkühler 234.

- Ledermanschetten 17.
 Leuchtgase 143.
 Linde 8.
 Lindes Apparat und Verfahren
 69, 103.
 Lindes Gismaschinen, Gesellschaft,
 für 73.
 Luft 60.
 — flüssige 68.
 Luftschiff 137, 138.
 Lohmanns Entgaser 225.
 — Heizvorrichtung 57.
 — Kohlen säure motor 303.
 — Transportwagen 47
 — Umfüllmethode 53, 59.
 — Verfahren 231, 255.
 Lohmann und Schük' Verfahren
 262.
 Magnesit 218.
 Magnesiumchlorid 156.
 Magnesiumcarbonate 218.
 Malachit 220.
 Manganspat 220.
 Mannesmannflasche 29.
 Mareska und Donnys Apparat 10.
 Marmor 217.
 Materialien zur Kohlen säure-
 erzeugung 234.
 Membraneventil 37.
 Mendelejeff 3.
 Methan 139.
 Moissan 8.
 Motoren (Kohlen säure-) 299.
 Motor von Fr. Windhausen 300.
 — von G. Lohmann 303.
 Moussierende Getränke 288.
 Natriumcarbonate 237.
 Natriumphosphat 242.
 Natterer 2.
 Natterers Apparat 2, 12.
 Neon 63, 66.
 Nickelsmaragd 220.
 Oszewski 6.
 Optische Telegraphie 120.
 Oxide 92.
 Ozon 125.
 Ozonwerk 128.
 Ozoufs Verfahren 227.
 Phipsons Experimente 85.
 Phoenixflasche 31.
 Pictet 4, 5.
 Pictets Flüssigkeit 180.
 — Verfahren 104.
 Pneumatophor 123.
 Quecksilberoxyd 86.
 Quellengase, Benutzung zum Trei-
 ben von Motoren 299.
 Durins Tankwagen 43.
 Raabts Tankwagen 46.
 — Trockenverfahren 273.
 Reinigen des Wassers durch Ozon
 128.
 Rheinische Kohlen säure flasche 32.
 Sauerstoff 83.
 — Eigenschaften des 83.
 — Erzeugung des 86.
 — Versuche mit 89.
 — Verfahren zur Erzeugung des
 94, 95, 98.
 — aus flüssiger Luft 101.
 — Verwendung des 116.
 Säuerlinge 211.
 Schwefelsäure 87.
 Schweflige Säure 175.
 — — flüssige 177.
 — — Herstellung der 178.
 — — Verwendung der 179.
 — — wässrige Lösung der 176.
 Schwelgas 117.
 Schmidts elektrolytischer Apparat
 114.
 Schük Verfahren 258.
 Sikkativbereitung mit Ozon 128.
 Sprengen mit flüssiger Luft 80.
 Sprudelquellen 211.
 Stahlflaschen 26.
 Steiner- und Engelses Tank-
 wagen 42.
 Sterilisieren durch Ozon 128.

- Stickoxydul 159.
 Strontianit 219.
- Tankwagen für Kohlenäure 42.
 Taylors Verfahren 259.
 Technischer Sauerstoff 81.
 Torricelli 67.
 Transportwagen für flüssige Kohlenäure 42.
 Trockenverfahren 272.
 — — von Gaskell und Hurter 272.
 — — von W. Kaydt 273.
- Umfülleinrichtungen für flüssige Gase 48.
 Umfüllkompressoren 50.
 Umfüllmethoden 48.
 Umfüllstationen 60.
 Urankarbonat 220.
- Ventile 33.
 — für Kompressoren 16.
 — für Stahlflaschen 33.
 Verbrennungswärme 92.
- Wassergas 117, 135
 Wasserstoff 130.
 — Eigenschaften 130.
 — elektrolytische Erzeugung 135.
 — Erzeugung 132.
 — Verwertung 137.
 Weinverbesserungen durch Kohlenäure 284.
 Weißbleierz 220.
 Weldon's Verfahren 156.
 Windhausens Kohlenäuremotor 300.
 Wismutspat 220.
 Witherit 219.
 Wolf 3.
 v. Broblewski 6.
- Xenon 63, 66.
- Zinkblüte 220.
 Zinkspat 220.
 Zirkonlicht 81.

Nachtrag.

Auf eine durch D. R. G. M. 130449 und 176816 der Firma Franz Heuser & Co. in Hannover geschützte Neuerung an Druckreduzierventilen (s. S. 41) soll hier noch hingewiesen werden. Das Manometer des „Duplometers“ hat je zwei Membranen nebst Zeiger und Skalen, von denen die eine durch den Kohlenäuredruck der Stahlflasche, die andere durch den reduzierten Druck der expandierten Kohlenäure beeinflusst wird. Es wird also durch den einen Zeiger der Druck in der Flasche und durch den anderen der Druck im Bierfasse, beziehungsweise im Mineralwasserapparate angezeigt. Durch Ersparrung des Finimeters (s. S. 283) wird dieses Reduzierventil sehr einfach und übersichtlich.

Die Kohlensäure.

Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften, des Vorkommens, der Herstellung und der technischen Verwendung dieser Substanz.

Ein Handbuch für Chemiker, Apotheker, Fabrikanten künstlicher Mineralwässer, Bierbrauer, Gastwirte etc.

Von **Dr. C. Lehmann.**

Mit 47 Abbildungen.

16 Bogen. Oktav. Gehl. 4 K 40 h = 4 M.

Gebdn. 5 K 30 h = 4 M. 80 Pf.

Die Fabrikation der moussierenden Getränke.

Praktische Anleitung

zur Fabrikation aller moussierenden Wässer, Limonaden, Weine etc. und gründliche Beschreibung der hierzu nötigen Apparate.

Von **Dr. C. Lehmann,** Chemiker und Fabriksdirektor.

Dritte, neu bearb. und erw. Auflage des in erster Auflage von Oskar Meiß bearb. Werkes.

Mit 31 Abbildungen.

13 Bogen. Oktav. Gehl. 2 K 20 h = 2 M.

Gebdn. 3 K 10 h = 2 M. 80 Pf.

Die Bereitung der Schaumweine

mit besonderer Berücksichtigung der französischen

Champagner-Fabrikation.

Von **Alfred v. Regner.**

Mit 45 Abbildungen. — Zweite, gänzlich neu bearbeitete Auflage.

18 Bogen. Oktav. Gehl. 5 K 50 h = 5 M.

Gebdn. 6 K 40 h = 5 M. 80 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.

Die Konservierung von Traubenmost, Fruchtsäften und die Herstellung alkoholfreier Getränke.

Von **Antonio dal Piaz**,

Enotechniker und Redakteur der „Allgemeinen Wein-Zeitung“ in Wien.

Mit 63 Abbildungen.

14 Bogen. Oktav. Gehl. 3 K 30 h = 3 M. Gebdn. 4 K 20 h = 3 M. 80 Pf.

Die Mineralsäuren.

Nebst einem Anhang: Der Chlorkalk und die Ammoniak-Verbindungen.

Darstellung der Fabrikation von schwefliger Säure, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Kohlen-, Bor-, Arsen-, Phosphor-, Blausäure-, Chlorkalk und Ammoniaksalzen, deren Untersuchung und Anwendung.

Ein Handbuch für Apotheker, Drogisten, Färber, Bleicher, Fabrikanten von Farben, Zucker, Papier, Düngemittel, chem. Produkten, für Gastechner u. s. f.

Von **Dr. S. Pisk**, Fabriksdirektor.

Mit 27 Abbildungen.

26 Bogen. Oktav. Gehl. 5 K 50 h = 5 M. Gebdn. 6 K 40 h = 5 M. 80 Pf.

Die Bierbrauerei

und

Die Malzextrakt-Fabrikation.

Eine Darstellung aller in den verschiedenen Ländern üblichen Braumethoden zur Bereitung aller Bierarten, sowie der **Fabrikation des Malz-Extraktes** und der daraus herzustellenden Produkte.

Ein Handbuch für Brauereibesitzer, Brauereileiter und Malzextraktfabrikanten.

Von **Hermann Rüdinger**, technischer Brauereileiter.

Zweite, sehr verm. und verb. Auflage. Mit 33 erläuternden Abbildungen.

31 Bogen. Oktav. Gehl. 6 K 60 h = 6 M. Gebdn. 7 K 50 h = 6 M. 80 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.

Die Dampfbrauerei.

Eine Darstellung des gesamten Brauwesens nach dem neuesten Stande des Gewerbes.

Mit besonderer Berücksichtigung der Dickmaisch- (Dekoktions-) Brauerei nach bayrischer, Wiener u. böhmischer Braumethode u. des Dampfbetriebes.

Für Praktiker geschildert.

Von Franz Cassian.

Mit 55 Abbild. 23 Bogen. Oktav. Geh. 5 R 50 h = 5 M. Geb. 6 R 40 h = 5 M. 80 Pf.

Inschriften-Lexikon für Schau- und Trinkgerät.

Darunter Sprüche für Sänger, Turner, Schützen, für Stand, Beruf, Gewerbe, Vereine und Sport jeder Art.

Mit einem Anhang: „Das Wirtshaus“.

Herausgegeben von Ernst Tiedt.

14 Bogen. Oktav. Geh. 3 R 30 h = 3 M.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.

„Diplometer“, Reduzierventil

mit Hochdruck- und Niederdruck-Zeiger, Reduzier-Ventile, „Original-Automat-Atlas“ und alle sonstigen Apparate und Armaturen für hochgespannte und verflüssigte Gase, Flaschenventile, Mineralwasser-Apparate und Apparate zur Herstellung alkoholfreier Getränke und für Schaumweine.

Bierdruck-Apparate, Bündelfühler D. R. G., Jobarometrische Flaschenfüll-Apparate „Revolver“ D. R. P. Preislisten kostenfrei.

Franz Meuser & Co.

Inhaber G. Andre

Hannover, Glockseestraße 37.

Vertreter gesucht.

Gürther Maschinenfabrik

vorm. H. Hammerschmidt

Gürth bei Köln am Rhein.

Kompressions- und Verflüssigungsanlagen für Gase.

Umfüllstationen für komprimierte Gase

langjährige Spezialität

für

prima Referenzen

Kohlensäure, Ammoniak, Schweflige Säure, Chlor,
Sauerstoff, Wasserstoff, Luft u.

Kompression auf jeden gewünschten Druck bis zur Verflüssigung.

Bereits über 150 Anlagen — darunter die meisten und größten
aller existierenden Kohlensäurewerke — mit bestem Erfolg aus-
geführt.

Drehchieber und Ventil-Luftkompressoren u. Vakuum-
pumpen.

Transportflaschen für flüssige und hochgespannte Gase aus Eisen
und Stahl mit prima

Absperrventilen,

D. R. G. M. mit nicht anklebender Stopfbüchsenpackung.

Hochdruckreduzierventile

für alle Zwecke

bewährte Konstruktion.

Bierarmaturen

den neuesten polizeilichen Vorschriften entsprechend.

G. A. Schük

Wurzen i. S.

Maschinenfabrik und Eisengießerei

liefert als langjährige Spezialität

Kohlensäure-Anlagen

nach eigenem, vorzüglichst bewährtem System unter Garantie der höchsten Ausbeute: Mit 1 Kilogramm Ia Schmelzloks wird 1 Kilogramm flüssige Kohlensäure erzeugt, ohne weiteren Brennmaterialaufwand.

Umbau bestehender Kohlensäure-Anlagen,

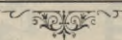
um sie leistungsfähig und rentabel zu machen.

Maschinen und Apparate

für die Herstellung bezw. zum Komprimieren von Luft, Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, schwefliger Säure, Lachgas, Leuchtgas zc.

Kompressoren, Vakuum-Pumpen, Filterpressen, Pumpen, sowie Maschinen und Apparate für die chemische Industrie, Farbensabriken, Schlammereien zc.

Verlag von Max Brandt & Co., Berlin NW. 52.



Die im Jahre 1895 begründete, mehrfach prämierte

Zeitschrift für die gesamte

Kohlensäure-Industrie

mit dem Supplement:

„Die Industrie komprimierter Gase“

erscheint zweimal im Monate in Heften von 36 bis 40 Seiten Quart, illustriert und kostet bei allen Postanstalten vierteljährig M. 2.—; bei direktem Bezug unter Streifband durch die Expedition Berlin NW. 52. oder den Buchhandel: für Deutschland und Osterreich-Ungarn ganzjährig M. 10.—; halbjährig M. 5.—; für das Ausland ganzjährig M. 12.—.

Die „Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie“ bringt in jeder Nummer eine Fülle von Fachartikeln aus dem Gesamtgebiete der Kohlensäure-Industrie mit besonderer Berücksichtigung der Fabrikation kohlensäurehaltiger Getränke und der Gewinnung und Verwendung flüssiger Kohlensäure und anderer verdichteter Gase. — Die „Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie“, das Spezial-Fachblatt auf diesem Gebiete, bringt außerdem fortlaufend Berichte über neue Erfindungen, Apparate und Hilfsmaschinen, Rezepte, Verordnungen und wichtige Vorkommnisse, Handels- und Verkehrsnachrichten, sowie über alles Wissenswerte, die von ihr vertretenen Industrien betreffend.

Infolge ihres reichen und gediegenen Inhaltes hat sie fast überall da, wo Kohlensäure oder andere komprimierte Gase erzeugt und verwendet werden, rasch Eingang gefunden, so daß auch Inserate und Beilagen, welche in der Expedition: Berlin NW. 52. sowie von allen Annoncen-Bureau des In- und Auslandes angenommen werden, in derselben die weiteste und zweckmäßigste Verbreitung finden.

Probenummern auf Wunsch gratis und franko.

Verlag von Max Brandt & Co., Berlin NW. 52.

Die Kohlensäure-Industrie.

Eine Darstellung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes derselben

herausgegeben von

Prof. Dr. Neumann Wender,

Redakteur der „Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie“.

176 Seiten Oktav mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und einer Übersichtskarte.

Preis broschiert M. 2.—.

Verwendung der Kohlensäure zur Erzeugung von chemischen Präparaten.

Von

Dr. C. Lohmann.

Preis broschiert M. 1.25.

Volter's

Kontrollbuch für Kohlensäureflaschen.

Unentbehrlich für Kohlensäure-Werke, Kohlensäure-Händler, Mineralwasserfabriken, Brauereien etc. Vermeidet Verluste, Verwechslung, verspätete Rücklieferung von Behältern.

Lieferung erfolgt in 2 Ausführungen à M. 1.— und à 50 Pf.

Bei größeren Aufträgen Firma-Ausdruck gratis.

Von jedermann leicht zu führen.

Mit gleichem Vorteil für Behälter für Sauerstoff, Ammoniak etc. zu verwenden.

S. Hammerwirth

Köln, Machabäerstraße 42.

Ausführung von vollständigen

Kohlensäure-Gewinnungs- u. Verflüssigungs- Anlagen

nach dem Magnesit-Verfahren durch Glühen von Rohmagnesit unter gleichzeitiger Verwertung der geglühten Magnesia.

Diese Anlagen sind billig in der Ausführung, nehmen wenig Raum ein und sind überall leicht aufzustellen. Der Betrieb ist sehr einfach.

Das Kilogramm flüssig gepresster Kohlensäure stellt sich bei größeren Anlagen auf kaum 3—5 Pfennige Selbstkosten.

Ausführungen in den Größen von 10—500 Kilogramm Kohlensäure stündlicher Leistung. Der zur Verwendung kommende Magnesit hat einen hohen Kohlensäuregehalt von vorzüglicher Reinheit und wird mitgeliefert.

Arbor = Ventile

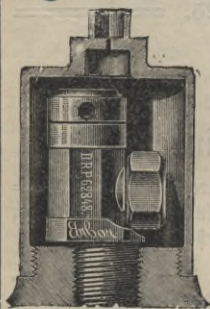
aus Deltametall oder Stahl. D. R. P.
Nr. 62.848

mit Vierkant oder Handrad

für **hochgespannte Gase** wie

Kohlensäure, Ammoniak, Chlor, Schweflige Säure, Stickoxydul, Acetylen, Sauerstoff, Wasserstoff.

Seit 10 Jahren unübertroffen, zirka
550.000 Stück im Betriebe.



Aktien-Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie

Berlin NW., Schiffbauerdamm 21.

A. Sartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

Jeder Band einzeln zu haben Die hier angegebenen Preise verstehen sich für gehobene Exemplare. Gebunden pro Band 90 h = 80 Pf. Zuschlag für den Einband.

	K	M.	Sb.		K	M.
Waser, Die Ausbeute, Secte und Schweine. 4. Aufl.	4.4	2.25		68. Berner, Die Glasfabrikation. 2. Aufl.	5.-	4.50
Wagner-Schönberg, Schwefel- und Schwefel-Fabrikation 4. Aufl.	3.30	3.-		69. Bernus, Das Holz und seine Destillationsproducte 2. Aufl.	5.-	4.70
Wagner, Die Salpeter-Fabrik 7. Aufl.	5.-	4.60		70. Boed, Die Pharmazie 2. Aufl.	2.70	2.50
Wagner, Die Salpeter-Fabrik 4. Aufl.	5.-	4.50		71. Böhm, Das Gelinoid. 2. Aufl.	2.-	1.80
Wagner, Die Salpeter-Fabrik 5. Aufl.	3.30	3.-		72. Büchsenau, Das Ultramarin	2	1.80
Wagner, Die Bierbrauerei. 2. Aufl.	6.60	6.-		73. Burgmann, Petroleum u. Erdöl. 2. Aufl.	3.60	3.35
Wagner, Die Handwaaren-Fabrikation. 2. Aufl.	2.70	2.50		74. Schloffer, Das Löthen. 2. Aufl.	3.30	3.-
Waser, Die Bezeichnungstoffe 2. Aufl.	1.2	1.-		75. Müller, Die Gabelschichtung	2.20	2.-
Waser, Die Fabrik der Lacke 5. Aufl.	3.30	3.-		76. Bitt, Untere, der gebrauchl. Stoffe	6.-	4.50
Waser, Essig-Fabrikation. 4. Aufl.	2.30	2.-		77. Hartmann, Das Verflühen 4. Aufl.	3.20	3.-
Waser, Die Färberei. 3. Aufl.	4.4	4.-		78. Sufara & Schiller, Chemie der Säurenreinigung	3.80	3.32
Waser, Meeresschwamm- und Seeschwamm-Fabrikation	2.20	2.-		79. Reim, Die Mineralmaerel	3.-	1.80
Waser, Die ätherischen Öle. 3. Aufl.	3.30	3.-		80. Salbau, Schokolade-Fabrikation	3.60	3.35
Waser, Die Photographie. 2. Aufl.	8.-	7.30		81. Jänemann, Beiguetten-Ind. 2. Aufl.	5.50	5.-
Waser, Die Lein- u. Gelatin-Fabrikation. 3. Aufl.	3.30	3.-		82. Japing, Darstellung des Glases	3.60	3.35
Waser, Die Stärke-Fabrik 3. Aufl.	3.30	3.-		83. Wiener, Die Färberei. 2. Aufl.	3.30	3.-
Waser, Die Lein- u. Gelatin-Fabrik 5. Aufl.	3.30	3.-		84. Thalman, Die fetten u. Öle. 2. Aufl.	3.30	3.-
Waser, Färberei der Schmirgel. 5. Aufl.	2.40	2.25		85. Meis, Die monst. u. Getr. 3. Aufl.	2.20	2.-
Waser, Die Kohlenbrennerei. 2. Aufl.	8.-	7.30		86. Wagner, Gold, Silber u. Blei. 2. Aufl.	3.60	3.35
Waser, Die Weingeist-Fabrik. 2. Aufl.	5.60	5.-		87. Doratins, Färberei. 6. Aufl.	3.60	3.32
Waser, Färberei der Schafwolle. 2. Aufl.	5.60	5.-		88. Andé, Die technischen Vorkleidungsarbeiten der Holzindustrie 4. Aufl.	2.70	2.50
Waser, Das Brauereigebiet des Rheins. 4. Aufl.	4.40	4.-		89. Ruprecht, Die Färberei von Albumin und Eierconserven. 2. Aufl.	2.40	2.25
Waser, Die Färberei der Concreten und Sanditen. 3. Aufl.	5.-	4.50		90. Reim, Die Färberei der Wolle. 2. Aufl.	2.70	2.50
Waser, Färberei d. Sarracenia, Zucker und des Tafelzuckers. 2. Aufl.	2.30	2.-		91. Müller, Die Verzierungen der Gläser durch den Sandstrahl	2.70	2.50
Waser, Mite u. Nahrungsmittel. 6. Aufl.	2.-	1.50		92. Jänemann, Färberei d. Alauns	2.70	2.50
Waser, Färberei der Knochen. 3. Aufl.	3.30	3.-		93. Bernmann, Die Tapete	4.70	4.-
Waser, Die Verwendung der Weingeist. 3. Aufl.	2.70	2.50		94. Hermann, Die Glas-, Porzellan- und Emailmalerei 2. Aufl.	4.40	4.-
Waser, Die Metalle. 2. Aufl.	5.-	4.50		95. Reich, Die Conservierungsmittel 2. Aufl.	2.70	2.50
Waser, Bronzen-Fabrik. 2. Aufl.	3.30	3.-		96. Urbanigk, Gesteine. 3. Aufl.	4.40	4.-
Waser, Handb. d. Bleichkunst. 2. Aufl.	5.50	5.-		97. Wilfert, Vertheilung, Kunststoffe und Papier. 2. Aufl.	2.30	2.-
Waser, Die Färberei von Kunst- und Spinnstoffen. 3. Aufl.	2.-	1.30		98. Japing, Der praktische Eisen- und Eisenwaarenkennner	6.60	6.-
Waser, Die Kiesel-Fabrikat. 2. Aufl.	2.20	2.00		99. Wipplinger, Die Keramik. 2. Aufl.	5.-	4.50
Waser, Färberei der Mineral- und Lackfarben. 2. Aufl.	3.40	3.20		100. Kopp, Das Glycerin	2.70	2.50
Waser, Die künstl. Düngemittel. 3. Aufl.	3.60	3.35		101. Koffel, Daudb. d. Chemik. 2. Aufl.	3.60	3.32
Waser, Die Lithographie. 5. Aufl.	3.30	3.-		102. Lehner, Die Junitationen. 2. Aufl.	3.60	3.35
Waser, Medicinische Spezialitäten. 3. Aufl.	3.30	3.25		103. Andé, Die Färberei der Copol- Terpentinsäure u. Spirituslacke. 2. Aufl.	6.-	5.44
Waser, Coloret der Baumwolle. 4. Aufl.	4.40	4.-		104. Japing, Kupfer und Messing	5.30	5.-
Waser, Die Galvanoplastik. 4. Aufl.	4.40	4.-		105. Reich, Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. 2. Aufl.	1.60	1.50
Waser, Technische Verarbeitung der Steinfabrikation. 2. Aufl.	2.70	2.50		106. Reich, Die Färberei der Lachspapier. 2. Aufl.	3.60	3.35
Waser, Färberei d. Farben. 2. Aufl.	3.30	3.-		107. Deunis, Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthsch. Stoffe	3.60	3.32
Waser, Die Desinfektionsmittel. 2. Aufl.	2.20	2.-		108. Schuberth, Lichtdruck. 2. Aufl.	1.60	1.50
Waser, Die Heliographie. 2. Aufl.	5.-	4.50		109. Richter, Glas, Stein und Blei	2.60	2.32
Waser, Die Färberei d. Anilin-Verbindungen. 2. Aufl.	7.20	6.50		110. Friedberg, Verwerthung der Knochen auf chem. Wege. 2. Aufl.	4.40	4.-
Waser, Chemisch-technische Spezialitäten 4. Aufl.	2.70	2.50		111. Deunis, Die Färberei d. wichtigsten Antimon-Verbindungen	2.20	2.-
Waser, Die Färberei der Kunststoffe. 2. Aufl.	7.20	6.50		112. Krüger, Photographie der Kunststoffe	4.40	4.-
				113. Japing, Die Färberei der Kunststoffe	7.20	6.50
				114. Japing, Die Färberei der Kunststoffe	4.40	4.-
				115. Japing, Die Färberei der Kunststoffe	2.60	2.32

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

(Fortsetzung.)

Nr.	Titel	K	W
129.	Hofmüller, Verarb. d. Naphta	2,20	2,20
130.	Hönl, Die Bildungsg. 2. Aufl.	3,30	3,30
131.	Stefan, Fab. d. Reitschuttkemmel. 2. H.	4,40	4,40
132.	Sedna, Das Wachs 2. Aufl.	2,70	2,70
133.	Beneard, Nabeß und Fenerfärbung	3,30	3,30
134.	Bohnen, Die App. eturmittel 2. Aufl.	5,-	4,1
135.	Gaber, Die Färbefation von Hum. Arvat und Cognac. 2. Aufl.	5,-	4,1
136.	Engelhardt, Seifen-Fabrikation. 1. Band, 2. Aufl.	6,60	6,60
137.	Engelhardt, Seifenfabrik 2. B. 2. H.	6,60	6,60
138.	Mierzinski, Papier-Fabrik. 1. Band	6,60	6,60
139.	Krüger, Die Färb. f. Hans u. Fein.	3,60	3,60
140.	Fading, Bleich und Bleichwaaren	6,-	6,4
141.	Mierzinski, Papier-Fabrik. 2. Band	4,40	4,40
142.	Mierzinski, Papier-Fabr. 3. Band	3,60	3,60
143.	Krüger, Wasserglas u. Inulinorten-erde	3,60	3,60
144.	Gubbar, Verw. d. Poliak. 2. Aufl.	3,10	3,10
145.	Weber, Mals-Fabrikation	5,-	4,1
146.	Bergmann, Weg. f. Met.-Ind. 2. H.	4,40	4,40
147.	Mierzinski, Die Gerb- und Farb-Stoff-Extrakte	3,60	3,1
148.	Gassan, Die Dampfbräunerei	5,60	5,60
149.	Andés, Prakt. Handb. f. Korbflechter	3,60	3,25
150.	Engelhardt, Handb. der praktischen Reizinfabrikation	6,60	6,-
151.	Löfer, Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen. 2. Aufl.	4,40	4,-
152.	Brauner, Die Färberei & Färberei	3,30	3,-
153.	Reinmann, Die Färb. das dioptrische Fernrohr und Mikroskop	4,40	4,-
154.	Gremer, Die Färbefation d. Silber- und Quecksilberpiegel. 2. Aufl.	3,30	3,-
155.	Koller, Techn. d. Mädicung. 2. Aufl.	3,30	3,-
156.	Langner, Herstellung d. Abziehbilder	3,30	3,-
157.	Braunsdorf, Trocknen und Bleichen der Blumen und Gräser	3,30	3,-
158.	Krüger, Die Fabrik. d. Wagen-Fette	3,30	3,-
159.	Bomgla, Hans-Specialitäten 2. H.	3,30	3,-
160.	Holtmer, Betrieb d. Galvanoplastik mit dynamo-elektrischen Maschinen	4,40	4,-
161.	Triem, Die Hübenrennerie	3,30	3,-
162.	Schubert, Das Regen der Metalle	3,60	3,25
163.	Engelhardt, Zollettschmelz-Fabr.	6,60	6,-
164.	Koller, Herstellung von Bindungen	5,-	4,50
165.	Grosse, Der Gold- u. Färbendruck	4,40	4,-
166.	Schindl, Künstlerische Photographie	4,40	4,50
167.	Wopner, Die Fabrikation der röhrenden äther. Eisenzeu. u. G.		
168.	Schmid, Das Photographieren		
169.	Andés, Lein- und Buchdruck		
170.	Hottner, Chemie f. Gewerbetreib.		
171.	Gogolevina, Handb. d. Glas-F.		
172.	Pletens, Fabrikation und nung des Glases		
173.	Merqes, Wura- u. Fälsch. Färbefation 2. Aufl.		
174.	Krüger, Die natürl. Gesteine		
175.	Krüger, Die natürl. Gesteine		
176.	Urban, Buch des Conditors		
177.	Braunsdorf, Die Blumenbinderei	4,40	4,-
178.	Koller, Chemische Präparatentechnik	4,40	4,-
179.	Herzsch, Gelatinengeb. d. Vergold.	4,40	4,-
180.	Van, Vignettensarb., Vappensarb.	3,30	3,-
181.	Somáča, Waagbarde-Handverleuf-artikel 3. Aufl.	1,60	1,50
182.	Braunsdorf, Die Herstellung künstlicher Blumen. 1. Band		
183.	Braunsdorf, Die Herstellung künstlicher Blumen. 2. Band		

POLITECHNIKA KRAKOWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. 373

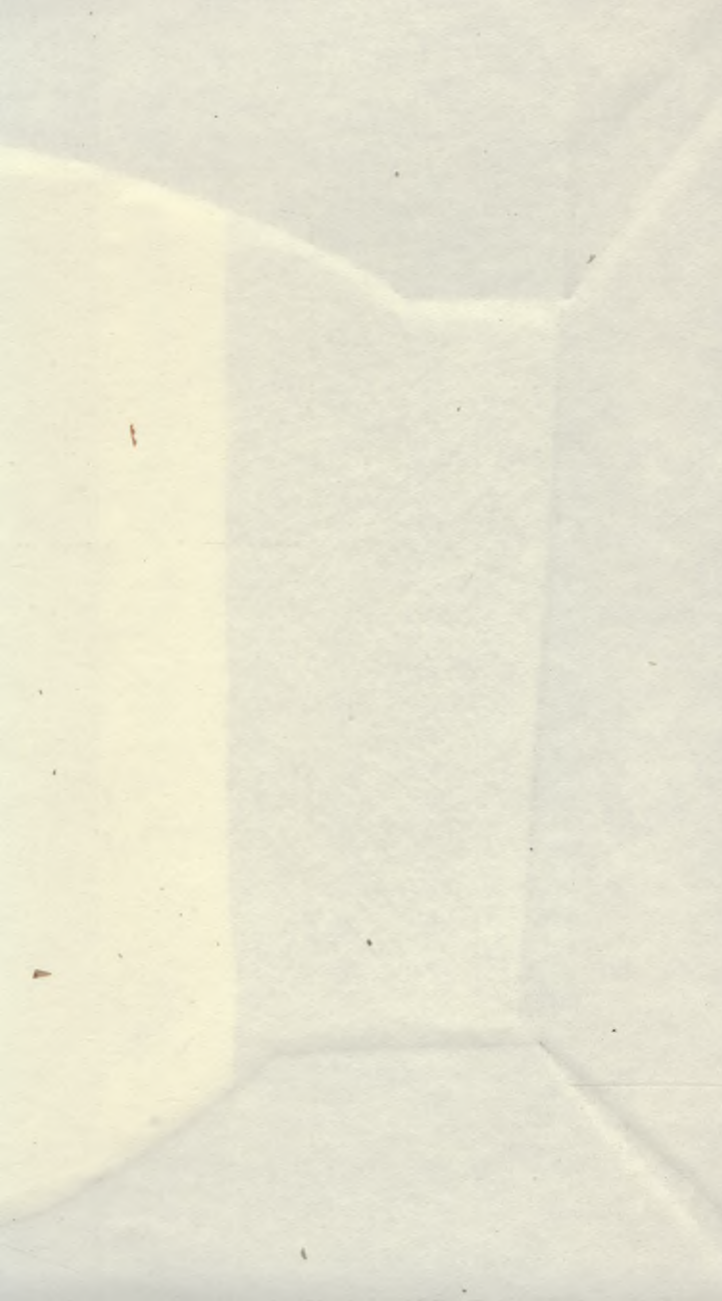
Kdn. 524. 13. IX. 54

219.	Koller, Imprägnierungs-Technik	6,60	6,-
220.	Andés, Gummi arabicum	3,30	3,-
221.	Wiesner, Thomaschlacke	4,40	4,-
222.	Andés, Fenerscher-, Geruchlos- u. Wasserdichtmachen ic.	5,-	4,50
223.	Andés, Papier-Specialitäten	4,40	4,-
224.	Kenebach, Die Cyan-Verbindungen	6,60	6,-
225.	Andés, Vegetabilische Fette u. Oele	5,60	5,-
226.	Koller, Die Kälte-Industrie	6,60	6,-
227.	Bersch, Handb. der Maß-Analyse	8,-	7,20
228.	Andés, Animalische Fette und Oele	4,40	4,-
229.	Mierzinski, Farben-Fabr. 1. Bd.	15,-	15,20
230.	Mierzinski, Farben-Fabr. 2. Bd.	15,-	15,20
231.	Wenger, Chemie und Technik im Fleischer-Gewerbe	3,30	3,-
232.	Andés, Die Verarbeitung d. Strobes	3,30	3,-
233.	Koller, Die Zorf-Industrie	4,40	4,-
234.	Andés, Der Eisenrost	6,60	6,-
235.	Gneske, Verwerth. d. ähler. Cadabau	4,40	4,-
236.	Sophet, Färb. u. Weizen v. Marmor	3,30	3,-
237.	Stiefel, Die Dampfwascherei	3,30	3,20
238.	Vortler, Die vegetab. Färbstoffe	4,40	4,-
239.	Andés, Papiermaché, Papierwaaren	6,60	6,-
240.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
241.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
242.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
243.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
244.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
245.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
246.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
247.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
248.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
249.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
250.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
251.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
252.	Andés, Die Verarb. von Glaslöser	6,60	6,-
253.	Bottler, Die anim. Färbstoffe	4,40	4,-
254.	Berghof, Die organ. Färbstoffe	6,60	6,-
255.	Andés, Blattmetalle, Bronzen ic.	5,60	5,-
256.	Victor, Chancal- u. Laugung von Goldbergen		
257.	Victor, Chancal- u. Laugung von Goldbergen		

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295943



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301566

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000295943