

Monographien
über chemisch-technische Fabrikations-Methoden.

Band XIV.

Komprimierte und verflüssigte
Gase.

Industrielle Herstellung und Eigenschaften
der im Handel vorkommenden verdichteten Gase.

Von

Dr. H. Teichmann,

Chemiker der Chem. Fabrik Kunheim & Co., Niederschöneide-Berlin.

Mit 38 Abbildungen im Text.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1908.

Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.

Herausgegeben von

L. Max Wohlgemuth,

literarisch-wissenschaftlicher Beirat in der Chemischen Fabrik Th. Goldschmidt,
Essen-Ruhr.

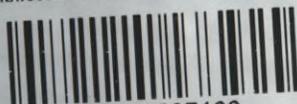
Um dem jungen Chemiker, welchem bei seinem Eintritt in die Fabrikthätigkeit täglich Fragen auftauchen, die er nicht beantworten kann, doch etwas das Hineinleben in die an ihn gestellten Anforderungen, das Anpassen an die Bedürfnisse der Praxis zu erleichtern, läßt der Herausgeber eine Reihe von Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden erscheinen, die, von praktisch erfahrenen Männern verfaßt, geeignet sind, den jungen Chemiker mit dem vertraut zu machen, was ihm in den einzelnen Zweigen der chemischen Technik an Fabrikationsmethoden, soweit sie im modernen Großbetriebe allgemeiner angewendet werden, entgegentritt.

Daß bei den Fabrikationsmethoden die neuesten maschinellen Einrichtungen, sowie alles das, was zum Fabrikbetriebe selbst gehört, mit berücksichtigt ist, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Von diesen Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden sind bereits erschienen:

- Band 1. Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung. Von L. Max Wohlgemuth, liter.-wissensch. Beirat in der Chemischen Fabrik Th. Goldschmidt, Essen-Ruhr. Preis M. 1,—.
- „ 2. Die Braunkohlenteer-Industrie. Von Dr. Ed. Graefe, Dipl.-Ing., Chemiker der A. Riebeck'schen Montanwerke, Webau. Preis M. 3,60.
- „ 3. Die deutsche Kaliindustrie. Von Dr. Konrad Kubierschky, Braunschweig. Preis M. 3,80.
- „ 4. Das Porzellan. Von Dr. R. Dietz, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Dresden. Preis M. 3,20.
- „ 5. Die Superphosphatfabrikation. Von Dr. Ritter von Grueber †. Preis M. 3,—.
- „ 6. Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure. Von Dr. Theodor Meyer, Charlottenburg. Preis M. 3,40.
- „ 7. Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Von Dr. Béla Lach, Ingenieur-Chemiker, Wien. Preis M. 3,60.
- „ 8. Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben. Von Dr. Hermann Grossmann, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Dresden. Preis M. 4,50.
- „ 9. Die Fabrikation von Salpeterminerale. Von Dr. R. Dietz, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Dresden. Preis M. 3,60.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297166

Monographien

über

chemisch-technische Fabrikationsmethoden

unter Mitwirkung von

Dr. C. Richard Böhm, Berlin; Prof. Dr. Max Bottler, Würzburg; Dr. med. H. Brat, Charlottenburg; Dr. R. Dietz, a.o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden; Patentanwalt Dr. Julius Ephraim, Berlin; Ingenieur-Chemiker M. Feigensohn, Berlin; Dipl.-Ing. Dr. E. Graefe, Chemiker der A. Riebeck'schen Montanwerke, Webau; Dr. Große-Bohle, städtischer Chemiker zu Köln; Dr. H. Grossmann, Privatdozent an der Universität Berlin; Dr. J. Grossmann, Manchester; Dr. Ritter von Grueber †; Oberbergrat Dr. Heintze, Betriebsdirektor der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Meissen; Dr. P. Herrmann, Betriebsassistent der Zuckerraffinerie Oschersleben; Kaiserl. Regierungsrat A. v. Jhering, Berlin; Fabrikbesitzer Rich. Jahr, Dresden; Dr. Richard Kissling, Bremen; Max Klar, Hannover; Dr. R. Knoll, Wien; Dr. Kubierschky, Braunschweig; Dr. Béla Lach, Wien; Prof. Dr. Leimbach, Karlsruhe; Ferd. M. Meyer, Malstatt-Burbach; Dr. Theodor Meyer, Charlottenburg; Regierungsbaumeister Momber, Berlin; Dr. B. Mulert, Gleiwitz; Dr. Nauß, Betriebschemiker der Städt. Gaswerke, Breslau; Paul Neumann, Betriebsassistent der Zuckerfabrik Rosenthal b. Breslau; Dr. Praetorius, Duisburg; Dr. Karl Riemann, Dezernent im Kalisyndikat G.m.b.H., Leopoldshall-Staßfurt; Dr. A. Spilker, Direktor der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich; Dr. H. Teichmann, Chemiker der Chem. Fabrik Kunheim & Co., Niederschöneeweide-Berlin; Dr. C. Trenzen, Köln-Lindenthal; Dr. Leo Ubbelohde, Karlsruhe; Dr. Carl Uebel, techn. Chemiker, Darmstadt; Ludwig Wickop, Seelze; Direktor A. Wocke, Nienburg a. Weser

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

L. Max Wohlgemuth,

literarisch-wissenschaftlichem Beirat in der Chemischen Fabrik
Th. Goldschmidt, Essen-Ruhr.

Band XIV.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1908.

Komprimierte und verflüssigte Gase.

Industrielle Herstellung und Eigenschaften
der im Handel vorkommenden verdichteten Gase.

Von

Dr. H. Teichmann,

Chemiker der Chem. Fabrik Kunheim & Co., Niederschöneweide-Berlin.

Mit 38 Abbildungen im Text.



Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1908.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

II 1830

Akc. Nr. 957/50

Vorwort.

Zu den eigenartigsten Errungenschaften moderner Technik zählen unstreitig die verflüssigten und komprimierten Gase. Solange es eine chemische Technik gibt, hat man kristallisiert und hat Flüssigkeiten, so wie sie sich boten, dem Konsumenten in die Hände gegeben. Man hat auch Gase in Flüssigkeiten gelöst und auf diese Weise eine höhere Konzentration im Volumen erreicht. Aber die volle Bezähmung der schrankenlos nach Ausdehnung strebenden Kraft der Gase und ihre Verdichtung auf ungeahnt kleine Volumina ist ein Werk der letzten drei Jahrzehnte.

Das wissenschaftliche Experiment war diesen technischen Erfolgen lange voraus geeilt. Schon im Jahre 1823 gelang es Faraday, das Chlor zu verflüssigen, und an diese Beobachtung schließt sich eine ununterbrochene Kette von Experimenten und theoretischen Untersuchungen an, die uns die Erkenntnis der „kritischen Erscheinungen“ brachte und damit die Irrlehre von den „permanenten Gasen“ für immer stürzte. Dieses Ereignis war von hoher Bedeutung und von großen experimentellen Erfolgen begleitet. Zu derselben Zeit, wo die Technik an den leichter verflüssigbaren Gasen ihre ersten Erfahrungen sammelte, war die Wissenschaft bereits am Ziele angelangt und zeigte, daß alle Gase unter geeigneten Bedingungen des Druckes und der Temperatur verflüssigt werden können.

Die Übertragung in die Technik folgte diesen wissenschaftlichen Resultaten auf dem Fuße. Sie wurde unterstützt durch die gesteigerte Leistungsfähigkeit der Maschinenfabriken und durch die Erfindung Mannesmanns, welche die Herstellung nahtloser Stahlflaschen von hoher Widerstandskraft gegen Druck ermöglichte. Die Tatsache, daß die Gase in der verflüssigten und komprimierten Form in höchster Konzentration und großer Reinheit bei bequemer Anwendung vorlagen, machte sie bald zu einem beliebten Handelsartikel.

Immer neue Gase wurden der industriellen Verdichtung zugeführt, immer neue Anwendungen fanden sich für die bereits im Handel befindlichen. So kommt es, daß wir heute von einer besonderen Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase sprechen können. Sie hat einen Umfang gewonnen, der es berechtigt erscheinen läßt, ihr eine besondere Monographie zu widmen.

Das technische Problem der Gasverdichtung und Verflüssigung birgt aber eine Summe rein theoretischer Fragen. Die Gesetze der Umwandlung von Arbeit in Wärme, der erste und zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, bieten die Möglichkeit einer so exakten Behandlung dieser Aufgaben, daß diese gleichsam als Schulbeispiel jener Gesetzmäßigkeiten anzusehen sind. Gerade für den, der einen solchen technischen Betrieb überwachen soll, erscheint auch die Kenntnis der genannten Gesetze als ein unentbehrliches Rüstzeug. Demgemäß habe ich der eigentlichen Fabrikationsbeschreibung einen Abschnitt vorausgeschickt, in welchem die physikalischen Eigenschaften der Gase, die Arbeitsvorgänge während der Kompression und die als Folge der Verdichtung sich einstellende Zustandsänderung auseinandergesetzt werden.

Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit der eigentlichen Fabrikation. Die Zustandsänderung der Gase bietet wohl die Möglichkeit einer Trennung von Gasgemischen und damit einer Reinigung der Gase. Aber sie gelingt technisch nicht immer und ist meist recht umständlich. Da aber der Handel große Ansprüche an die Reinheit der komprimierten Gase stellt, so wird allgemein das Gas zunächst in möglichst vollkommener Reinheit dargestellt und erst dann der Verdichtung unterworfen. Wie die Fabrikation, zerfällt demnach auch ihre Beschreibung in zwei Teile: die Darstellung des reinen Stoffes in gasförmigen Zustand und die Kompression desselben.

Bezüglich der Anzahl der in der vorliegenden Arbeit behandelten Gase mußte ich mir eine gewisse Beschränkung auferlegen. Selbst von den wirklich im verflüssigten oder komprimierten Zustande im Handel befindlichen Gasen konnten nur schweflige Säure, Ammoniak, Chlor, Kohlensäure, Stickoxydul, Wasserstoff und Sauerstoff in den Bereich der Darstellung gezogen werden, insbesondere weil die Herstellung der übrigen handelsüblichen Gase durch Spezialfabriken geschieht, deren Arbeitsmethoden nur teilweise der Öffentlichkeit übergeben sind.

Aber auch für die behandelten Stoffe beansprucht die Darstellung nicht erschöpfend zu sein. Sie bezweckt nur ein anschauliches, schematisches Bild erprobter Fabrikationsmethoden zu geben, damit seine Betrachtung, verbunden mit der vorausgeschickten theoretischen Behandlung der einschlägigen Probleme, das Verständnis der besonderen Arbeitsweise der Industrie der verflüssigten und verdichteten Gase vermittele.

Eine sachgemäße Anwendung der verflüssigten Gase setzt jedoch gleichzeitig die genaue Kenntnis ihrer Natur voraus. Besonders wichtig erscheint das Verhalten der Gase unter den im Verkehr vorkommenden Bedingungen. Ihre Anwendung muß eine gefahrlose sein, und deshalb sind die Bedingungen, unter denen der Transport der verdichteten Gase stattfindet, unter Berücksichtigung der physikalischen Konstanten so einzurichten, daß bei den im Bereich der Möglichkeit liegenden äußeren Verhältnissen und Einwirkungen eine Explosion der Transportbehälter unmöglich erscheint. Diese Bedingungen finden in gesetzlichen Vorschriften für den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen ihren Ausdruck. Es sind demgemäß in der vorliegenden Arbeit auch die für die Anwendung und den Transport wesentlichen Gesichtspunkte behandelt und das hierhergehörige Zahlenmaterial mit anderen wichtigen Konstanten in Tabellen vereinigt. Ebenso sind die gesetzlichen Verkehrsvorschriften mitgeteilt. Diese Tabellen dürften auch für den bereits in der Praxis stehenden Fachmann von Interesse sein.

Für das mir zur Veröffentlichung überlassene Material sage ich allen denen besten Dank, welche mich bei der Absicht unterstützten, für die Anwendung verdichteter und verflüssigter Gase einen Wegweiser zu geben, durch welchen die auf Kenntnis genau bekannter physikalischer Gesetze beruhenden Arbeitsmethoden der Praxis dienstbar gemacht werden. Insbesondere bin ich Herrn Dr. R. Krauß, Assistent an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, sowie Herrn Ingenieur Guiseppe Cattaneo, Berlin, für ihre Mitwirkung zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel I. Physikalischer Teil.

	Seite
Grundgesetze	2
Boyle - Mariotte -, Gay - Lussacsche Gesetze 2 — Mittlerer Ausdehnungskoeffizient der Gase 2 — Absoluter Nullpunkt 2 — Absolute Temperatur 3 — Molvolumen 3 — Begriff der verdichteten und verflüssigten Gase 4 — Absoluter Siedepunkt, Kritische Temperatur 4 — Kritischer Druck 5 — Kritisches Volumen 5 — Spezifisches Volumen 5 — Kritischer Zustand 5 — Tension der verflüssigten Gase 5 — Siedepunkt 6 — Verdampfungswärme 6 — Kondensationswärme 6 — Kompressions-Kältemaschinen 6 — Spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p 7 — Spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v 7 — Adiabatische und isothermische Kompression 7 — Mechanisches Wärmeäquivalent 8.	

Kapitel II. Mechanischer Teil.

A. Theoretischer Teil	9
Einrichtungen zur Verdichtung und Verflüssigung der Gase	9
Einstufige Kompression 10 — Graphische Darstellung derselben 10 — Arbeitsaufwand 12 — Indikatorgramm 12 — Wärmenentwicklung bei der Kompression 13 — Äquivalent von Wärme und Arbeit 13 — Vergleichung der adiabatischen und isothermischen Kompression 13 — Kompressorkühlung 14 — Kompressionsgrad 14 — Grenzen der einstufigen Kompression 15 — Volumetrischer Wirkungsgrad 15 — Mehrstufige Kompression 16 — Kühlung und Kondensation behufs Verflüssigung 17.	
B. Technischer Teil	19
Größe und Kraftbedarf für die Kompression	19
Arbeitsaufwand zur Verflüssigung von 100 kg Gas in einer Stunde 21 — Kühlfläche und Wasserverbrauch der Kondensatoren und Zwischenkühler 22 — Bauart der Kompressoren 24 — Einfach und doppeltwirkende, trockene und nasse Kompressoren 24 — Schweflige Säure-Kompressor 25 — Anordnung bei der mehrstufigen Kompression 27 — Wasserstoffkompressor mit Dampfmaschine gekuppelt 27 — Fünfstufiger Wasserstoffkompressor (Bauart Sürth) 27 — Baustoff und Abdichtung der Kompressoren 27 — Schmierung und	

Olabscheidung 29 — Ausführung der Kondensatoren und Verbindungsleitungen 30 — Tauchkondensator für schweflige Säure 30 — Flanschenverbindung für Ammoniakleitung 30 — Kompressionskältemaschinen 31.

Kapitel III. Konstantentabelle.

Aufzählung der wichtigsten Konstanten und Eigenschaften für die in der Folge beschriebenen Gase 36

Schweflige Säure, Ammoniak, Chlor, Kohlensäure, Stickoxydul, Wasserstoff, Sauerstoff 36 — Formel, Atomgewicht, Molekulargewicht, Dichte der Gase bei 0° + 760 mm Hg, Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° + 760 mm, Tension der verflüssigten Gase bei 15°, Dichte der verflüssigten Gase bei 15°, Siedepunkt K_p , Verdampfungswärme, Spezifische Wärme der verflüssigten Gase, Spezifische Wärme der Gase bei konstantem Druck, Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase, Kritische Temperatur t_k , Kritischer Druck p_k , Löslichkeit der Gase in Wasser, 1 kg verflüssigtes Gas = Liter Gas bei 0° + 760 mm, Amtlicher Probedruck der Behälter, Wiederholung der Druckprobe, Fassungsraum der Behälter, Zusammendrückbarkeitskoeffizient der verflüssigten Gase 36.

Erläuterung zu den in der Konstantentabelle angegebenen Werten 35

Dichte der Gase 35 — Litergewicht 37 — Siedepunkt 38 — Verdampfungswärme 39 — Spezifische Wärme der verflüssigten Gase 40 — Spezifische Wärme der Gase bei konstantem Druck 41 — Bestimmung der kritischen Temperatur 41 — Kritischer Druck 42.

Tabellen I bis VIII 43 bis 48

Tab. I. Spezifisches Gewicht bei -50° bis +100° 43 — Tab. II. Tension in Atmosphären (absolut) 43 — Tab. III. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase 44 — Tab. IV. Drucksteigerung eines mit verflüssigtem Gas vollkommen angefüllten Behälters in Atm. bei einer Temperaturerhöhung um 1° 44 — Tab. V. Mittl. Zusammendrückbarkeitskoeffizient der verflüssigten Gase 45 — Tab. VI. Füllungsgrad der Behälter. Bezeichnung derjenigen Temperatur, bei welcher die Flasche bei vorschriftsmäßiger Füllung vollkommen mit Flüssigkeit angefüllt ist, und Angabe des bei dieser Temperatur herrschenden Überdrucks für normal gefüllte Flaschen, sowie bei 5% und 10% Überfüllung 45 — Tab. VII. Verhältnis des Raumes, den das verflüssigte Gas einnimmt, zum Gesamtfassungsraum der Flasche in Volumprozenten für Normalfüllung, 5% und 10% Überfüllung 46, 47 — Tab. VIII. Verhältnis des Druckes, der in den Behältern herrscht, zum Probedruck in Prozenten bei Normalfüllung, 5% und 10% Überfüllung 48.

Erläuterungen zu den Werten der Tabellen I bis VIII . . 49 bis 57

Bestimmung der Tension unterhalb des Siedepunktes 50 — Bestimmung der Tension oberhalb des Siedepunktes 51.

Kapitel IV. Fabrikationsbeschreibungen.

	Seite
Schweflige Säure	58
Vorkommen und Bildung 59 — Darstellung der reinen gasförmigen SO_2 nach Hänisch und Schröder 61 — Fabrikationsbeschreibung 62 — Mechanischer Säureverteiler nach Rabe 67 — Verflüssigung der gasförmigen schwefligen Säure durch Kompression 71 — Schweflige Säure-Kältemaschinen 72 — Eigenschaften 73 — Spezifische Gewichtsbestimmung derselben 75 — Füllung der Flaschen 81 — Prüfung auf Reinheit 81 — Verwendung 82.	
Ammoniak	83
Vorkommen und Bildung 83 — Herstellung von reinem Ammoniakgas aus dem Gaswasser der Gasanstalten und Kokereien 84 — Apparat nach Feldmann von Pintsch 86 — Apparat nach Mallet 90 — Zweistufiger Ammoniakkompressor 92 — Eigenschaften 93 — Prüfung auf Reinheit 99 — Verwendung 102, 103.	
Chlor	104
Vorkommen und Bildung 104 — Darstellung des gasförmigen Chlors und darauffolgende Verflüssigung durch Kompression 105 — Fabrikationsbeschreibung 108 — Verflüssigung des Chlors nach D.R.P. 50329 109, 111 — Automatischer Kompressor nach Schütze 113 — Kompressor für Chlor (Bauart Sürth) 115 — Behälter und Ventile 115 — Entleerung von Kesselwagen 117 — Eigenschaften 118.	
Kohlensäure	121
Vorkommen 121 — Natürliche Kohlensäurequellen 122 — Geschichtliche Entwicklung 122 — Darstellung der gasförmigen Kohlensäure: 1. durch direkte Reindarstellung des Gases, 2. nach dem Absorptionsverfahren 122 — Kohlensäure aus natürlichen Gasquellen 124 — Kohlensäure nach dem Magnesitverfahren 125 — Kohlensäure als Nebenprodukt bei Gärungsvorgängen 127 — Kohlensäure nach dem Absorptionsverfahren aus Koksverbrennungsgasen 127 — Kohlensäure aus Kalkofengasen 128 — Verfahren unter Druck, Sürther Verfahren 133 — Verflüssigung durch Kompressionsmaschinen 136 — Eigenschaften 138 — Prüfung auf Reinheit 140 — Füllung der Flaschen 144 — Verwendung 144.	
Stickoxydul	146
Bildung und Eigenschaften 146 — Fabrikationsmethoden 147 — Verflüssigung 147 — Verhalten bei höherer Temperatur 150 — Beständigkeit 150.	
Wasserstoff	151
Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs 151 — Bildung 151 — Herstellung aus Zink und Schwefelsäure 151 — Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff 154 — Elektrolyse des Wassers 155 — Verfahren von Schmidt 155 — Verfahren von Schoop 157 — Verwendung zum Bleilöten 159 — Verwendung zugleich mit Sauerstoff zur autogenen Schweißung 160.	

Sauerstoff	Seite 161
Bildung und Eigenschaften 161 — Verfahren zur Herstellung nach Quentin und Brin, Bariumsuperoxydverfahren 162 — Kalzium- plumbatverfahren nach Kassner 163 — Füllung der Flaschen 164 — Ventile 164 — Handhabung der Behälter 164 — Physikalische Ver- fahren aus verflüssigter Luft 166 — Verwendung 167.	

Kapitel V. Behälter für komprimierte und verflüssigte Gase.

Flaschen 168 — Verschuß der Flaschen durch Ventile 170 —
Ventile 172 — Füllungsgrad der Flaschen 173 — Verteilung von
Gas und Flüssigkeit in den Flaschen 173 — Sicherheitsvorrichtung
gegen Explosionsgefahr 174 — Füllungsweise der Flaschen 176.

**Kapitel VI. Gesetze und Verordnungen betreffend den Verkehr mit
verflüssigten und verdichteten Gasen.**

Polizeiverordnung 180 — Eisenbahnverkehrsordnung 179 — Unfall-
verhütungsvorschriften 189.

Druckfehler-Berichtigung.

- Seite VII, Zeile 2 von unten lies: Giuseppe statt Guiseppe.
- | | | | | | | | |
|---|------|--------------|-----------|-----------|---------------|---|--|
| " | 1, | " | 4 | " | oben | " | entgegensetzen statt entgengenzusetzen. |
| " | 8, | " | 4 | " | " | " | Wärmebindung statt Wärmeverbindung. |
| " | 15, | " | 6 | " | unten | " | Ansaugvolumens statt Anfangsvolumens. |
| " | 24, | " | 1 | " | " | " | Seite III, Fig. 23 statt Seite 107, Fig. 22. |
| " | 27, | " | 10 | " | oben | " | Fig. 21 und Fig. 31 statt Fig. 20 und Fig. 29. |
| " | 36, | Spalte XVII | Zeile 5 | von unten | lies: | 22 | statt 220. |
| " | 89, | Zeile 5 | von oben | lies: | Wage <i>W</i> | statt | Wage <i>D</i> . |
| " | 119, | " | 1 | " | unten | " | Seite 53 statt Seite 45. |
| " | 124, | Anmerkung 2: | | | | die Zahl 1898 | ist zu streichen. |
| " | | " | 3 | " | | 1898, 11 , | 1193 statt 1900, 13 , 1193. |
| " | 126, | Zeile 1 | von unten | " | | Kühler <i>e</i> | statt Kühler <i>e</i> . |
| " | 143, | Anmerkung 2 | | " | | Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 13 , | 387
statt 1907. |
-

Kapitel I.

Physikalischer Teil.

Gase zeigen im Vergleich mit Flüssigkeiten schon für das bloße Auge erhebliche Unterschiede. Während Gase einer Änderung der Form oder des Volumens durch äußere Einwirkung leicht folgen, ohne einen großen Widerstand entgegensetzen, sind Flüssigkeiten wohl einer Formänderung, aber in weit geringerem Maße einer Volumänderung zugänglich. Die Moleküle der Gase haben das Bestreben, sich nach allen Seiten hin voneinander zu entfernen und jeden ihnen gebotenen Raum vollständig auszufüllen. Die Möglichkeit, durch Drucksteigerung oder Druckverminderung das Volumen eines Gases zu verändern, ist gegenüber dem Verhalten der Flüssigkeiten bei Druckänderungen vielfach größer. Während wir durch eine Drucksteigerung um 1 Atm. das Volumen 1 des Wassers nur um 0,0000429 verringern, beträgt die Volumverminderung eines Gases für eine Drucksteigerung von 1 auf 2 Atm. bei gleich bleibender Temperatur 0,5. Die Dichte der Gase, d. h. ihr spezifisches Gewicht, vergleichen wir mit Luft von 0° und 760 mm Quecksilber = 1 und stellen fest, ob ein Gas leichter oder schwerer als Luft ist, während wir das Gewicht von Flüssigkeiten mit der Gewichtseinheit des Wassers bei + 4° vergleichen. Wir haben z. B. folgende spezifische Gewichte: Luft 0° und 760 mm Hg = 1.

Wasserstoff	= 0,06926,
Sauerstoff	= 1,1053,
schweflige Säure	= 2,2131,
Ammoniak	= 0,5895,
Chlor	= 2,4494,
Kohlensäure	= 1,5201,
Stickoxydul	= 1,5229.

Grundgesetze.

Die Veränderung eines Gasvolumens durch Druck bringt das Boyle-Mariottesche Gesetz zum Ausdruck, die Veränderung durch Temperaturerhöhung das Gay-Lussacsche Gesetz. Diese zwei Fundamentalgesetze sind für die Industrie der komprimierten und verflüssigten Gase von großer Bedeutung und können für alle hier beschriebenen Gase in gleichem Sinne in Anwendung gebracht werden. Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ist das Volumen einer Gasmasse bei gleichbleibender Temperatur stets umgekehrt proportional dem darauf lastenden Drucke, d. h. das Produkt aus Druck und Volumen ist eine konstante Größe; $p v = \text{konstant}$.

Wenn den Drucken p und p_1 die Volumina v und v_1 entsprechen, so ist $\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p}$ oder $v p = v_1 p_1$.

Das Gay-Lussacsche Gesetz zeigt die Volumänderung der Volumeinheit durch Temperaturerhöhung um 1°C , welche uns zu dem Begriffe des Ausdehnungskoeffizienten für Gase führt; dieser ist für alle Gase, unabhängig von ihrer chemischen Natur, bei konstantem Drucke gleich, die Volumänderung ist direkt proportional dem Temperaturunterschied. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α der Gase beträgt für alle Gase $0,00367$

oder $\frac{1}{273}$. Diese Größe ist sowohl für Temperaturen oberhalb wie unterhalb des Nullpunktes vom 100teiligen Thermometer gültig. Wenn wir das Volumen eines Gases bei $0^\circ = v_0$, bei $t^\circ = v$ bezeichnen, so ist

$$v = v_0 + v_0 \alpha t,$$

$$v = v_0 (1 + \alpha t).$$

Beide Gesetze können nur für vollkommene Gase unter den gewöhnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur als gültig bezeichnet werden. Je mehr sich die Gase ihrem kritischen Zustande nähern, desto deutlicher kommen die Abweichungen von diesen allgemeinen Gasgesetzen zur Erscheinung. Wäre das Gay-Lussacsche Gesetz, das ebenfalls wie das Boyle-Mariottesche kleine Abweichungen zeigt, auch bei sehr niedrigen Temperaturen unbedingt richtig, so müßte das Volumen v_0 bei -273° sich um $\frac{273}{273} v$ vermindert haben, es müßte $v - v = 0$ sein. Dieser Punkt wird für alle Gase als absoluter Nullpunkt bezeichnet, er liegt 273° unterhalb des Nullpunktes des 100teiligen Quecksilberthermometers.

Die vom absoluten Nullpunkt aus gerechnete Temperatur heißt absolute Temperatur. Die Hauptbedeutung derselben beruht auf der Vereinfachung der Gasgesetze bei ihrer Anwendung. Der absolute Nullpunkt ist bis jetzt nicht erreicht worden, die tiefste bislang erreichte Temperatur beträgt -259° . Nach der kinetischen Gastheorie befinden sich die Gasmoleküle beim absoluten Nullpunkt in vollkommener Ruhe, wobei gleichzeitig die chemische Reaktionsfähigkeit aufgehoben ist.

Sobald wir Druck p , Volumen v , Temperatur t eines Gases kennen, ist der Zustand desselben genau gekennzeichnet, und wir vermögen den jeweiligen Gaszustand für alle Temperaturen und Drucke zu berechnen, wenn derselbe bei 0° und 760 mm Hg bekannt ist; man bezeichnet dies als Zustandsgleichung.

Unter Einsetzung des Wertes von $\alpha = \frac{1}{273}$ ist

$$vp = v_0 p_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

$$vp = \frac{v_0 p_0}{273} (273 + t)$$

ist ferner der Druck $p_0 = 760$ mm Hg, so ist $\frac{v_0 p_0}{273} = R$. Diese Größe R wird als die für jedes Gas charakteristische Konstante der Zustandsgleichung bezeichnet. Zählen wir die Temperatur vom absoluten Nullpunkt, wobei $T = t^{\circ} + 273^{\circ}$, so wird $pv = RT$, wobei $v =$ dem Volumen der Gewichtseinheit und $R =$ der relativen Gaskonstante.

Die Werte von R sind, wenn der Druck p in kg/qm und das spezifische Volumen v in Liter/gramm ausgedrückt wird,

$$\text{für Wasserstoff} = 422,53,$$

$$\text{für Sauerstoff} = 26,46,$$

$$\text{für Luft} = 29,27.$$

Das Volumen eines Mols, d. h. eines Grammmoleküls jeder Gasmasse bei 0° und 760 mm Hg ist gleich der Konstanten 22,412 Liter.

Das Gewicht eines Liter jedes Gases ist $= 0,04465 M$, wobei $M =$ Molekulargewicht in Gramm.

Wenn wir eine Gasmenge bestimmen wollen, so ermitteln wir Volumen, Druck und Temperatur des Gases, reduzieren auf 0° und 760 mm Hg, multiplizieren das hierdurch erhaltene Normalvolumen mit dem Litergewicht, ebenfalls bezogen auf 0° und 760 mm Hg, um das Gewicht in Gramm zu erhalten.

Um den Zustand eines Gases zu beeinflussen, haben wir zweierlei Möglichkeiten, die Druck- und die Temperaturänderung. Ändern wir diese beiden oder eine derselben, so folgt das Gas den eingangs erwähnten Gesetzen bis zu einem für jedes Gas bestimmten, aber verschiedenen Punkte, bei welchem sich das im Zustande eines gesättigten Dampfes befindliche Gas in tropfbar flüssiger Form verdichtet, wobei der Druck jedoch konstant bleibt.

Der den Gascharakter kennzeichnende Zustand der geringeren Kohäsion der Moleküle besteht nur bis zu einer gewissen Temperatur- und Druckgrenze. Durch Erhöhung des Druckes oder durch Abkühlung, sowie durch gleichzeitige Anwendung dieser beiden Faktoren haben wir Mittel und Wege, um alle Gase in den verflüssigten Zustand überzuführen. Erhöhen wir z. B. den Druck über einem Gas, so folgt es hierbei den allgemeinen Gasgesetzen. Wenn wir die durch Druckerhöhung stattgefundene Erwärmung durch Abkühlung entfernen, so tritt im Verlaufe der Kompression ein bestimmter Punkt ein, bei welchem sich die Spannkraft nicht mehr nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz erhöht, sondern bei vermehrter Druckzufuhr auf dem Maximum stehen bleibt, während sich ein Teil des Gases als Flüssigkeit abscheidet. Jede weitere Druckzufuhr bei gleichbleibender Temperatur bedingt eine vermehrte Abscheidung des Gases in flüssiger Form, das Gas wird verflüssigt und kann als Flüssigkeit aufbewahrt werden, sofern die kritische Temperatur nicht überschritten wird und für Aufrechterhaltung des Druckes durch Aufbewahrung in verschließbaren, dem Drucke standhaltenden Gefäßen Sorge getragen ist. Haben wir diesen Verflüssigungszustand, bei welchem die Gase bei einer bestimmten Temperatur das Maximum ihrer Spannkraft besitzen, also gesättigte Dämpfe sind, erreicht, so besitzt das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz keine Gültigkeit mehr. Solche durch den Übergang vom gesättigten Dampf zur Flüssigkeit verdichteten Gase nennen wir kondensierte oder verflüssigte Gase. Dämpfe, deren Spannkraft niedriger als der oben erwähnte Sättigungsdruck ist, heißen überhitzte Dämpfe, sie folgen den allgemeinen Gasgesetzen um so mehr, je weiter die Spannkraft vom Sättigungsdruck entfernt ist, und gehen allmählich in den vollkommenen Gaszustand über.

Dem absoluten Nullpunkt gegenüber steht der absolute Siedepunkt oder die kritische Temperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher die Dichte des komprimierten Gases gleich der des verflüssigten Gases wird. Der hierbei ausgeübte Druck heißt der

kritische Druck p_k . Die kritische Temperatur t_k bietet für die Verflüssigung der Gase einen Grenzzustand. Oberhalb derselben ist ein verflüssigtes Gas nicht mehr existenzfähig, indem Verdampfung der Flüssigkeit eintritt, die bisher in eine Flüssigkeitsschicht und ein Dampfvolumen getrennte Gasmasse nimmt Dampfzustand an und wird für das Auge homogen, woraus andererseits wiederum folgt, daß wir nur unterhalb der kritischen Temperatur Gase durch Druck in verflüssigten Zustand überführen können.

Das spezifische Volumen des Gases, d. h. das Volumen der Masseneinheit, bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck heißt das kritische Volumen und der Zustand des Gases bei den kritischen Konstanten der kritische Zustand. Im verflüssigten Zustande haben die Gase die für gasförmige Körper charakteristischen physikalischen Eigenschaften verloren und sich in ihren Eigenschaften den Flüssigkeiten genähert. Wir haben Flüssigkeiten vor uns, deren Verhalten mit dem anderer Flüssigkeiten übereinstimmt, deren Werte jedoch verschieden sind und sich in der Hauptsache von den gewöhnlich als Flüssigkeit angesprochenen Körpern dadurch unterscheiden, daß ihr Siedepunkt bei Atmosphärendruck wesentlich niedriger als der Siedepunkt des Wassers, meist bei Temperaturen unterhalb 0° liegt. Die kritische Temperatur der im verflüssigten Zustande in den Handel kommenden Gase: schweflige Säure, Ammoniak, Chlor, Kohlensäure, Stickoxydul, liegt über 30° , für Kohlensäure bei $31,1^\circ$, so daß auch diese als verflüssigtes Gas im Handel vorkommt. Der Grund, warum nicht alle Gase in verflüssigter Form in den Handel kommen, liegt wesentlich in ihrem physikalischem Verhalten begründet; wir können Gase, deren kritische Temperatur unterhalb der in unseren Regionen herrschenden Temperatur liegt, deshalb nicht verflüssigt in geschlossenen Gefäßen transportieren, weil unter Berücksichtigung des Füllungsgrades bei dem Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand der Druck in den Transportbehältern nach erfolgtem Temperatenausgleich so bedeutende Größen annehmen würde, daß die Herstellung solcher Gefäße auf Schwierigkeiten stößt. Für diese Gase ist man dazu übergegangen, dieselben; wie z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, in verdichtetem, d. h. komprimiertem Zustande in den Handel zu bringen; auch hierbei werden meistens aus praktischen Gründen Drucke von 150 Atm. nicht überstiegen.

Die Dämpfe von allen Flüssigkeiten haben eine der betreffenden Temperatur entsprechende Spannkraft, Tension, welche mit

steigender Temperatur wächst. Auch bei den verflüssigten Gasen wird genau wie bei Flüssigkeiten diejenige Temperatur als Siedepunkt bezeichnet, bei welcher die Tension der Dämpfe den Atmosphärendruck von 760 mm Hg überwindet. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist außer von der Natur der Flüssigkeit auch noch vom Druck abhängig. Mit abnehmendem Druck sinkt der Siedepunkt, da der zum Sieden nötige Sättigungsgrad schon bei niedrigerer Temperatur erreicht wird.

Wenn wir verflüssigte Gase als Flüssigkeiten von sehr niedrigem Siedepunkte bezeichnen, so ist dies auch in bezug auf ihre sonstigen Eigenschaften gültig. Wie wir beim Wasser bei Änderung des Aggregatzustandes bestimmte Wärmeerscheinungen beobachten können, ebenso treten derartige Erscheinungen bei den verflüssigten Gasen auf. Entsprechend der Verdampfungswärme des Wassers können wir beim Übergang eines verflüssigten Gases in den Dampf- bzw. Gaszustand oder umgekehrt vom dampfförmigen in den Flüssigkeitszustand ganz bestimmte Wärmewerte feststellen, welche für das einzelne Gas bestimmte, von der Art des Gases abhängige Größen darstellen. Unter Verdampfungswärme eines verflüssigten Gases verstehen wir diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg eines verflüssigten Gases in Dampf von derselben Temperatur überzuführen. Die Verdampfungswärme ist abhängig von der Temperatur des verdampfenden Gases.

Die Verdampfungswärme ist gleich der Kondensations- oder Verflüssigungswärme. Die Größe der Verdampfungswärme ändert sich mit der Temperatur und nimmt fortschreitend bis zur kritischen Temperatur allmählich so weit ab, daß wir bei Erreichung der kritischen Temperatur infolge gleicher Dichte des Gases in dampfförmigem oder verflüssigtem Zustande eine Verdampfungswärme nicht mehr beobachten können. Von der Verdampfungswärme wird in der Kälteindustrie zur Erzielung tiefer Temperaturen vielfach Gebrauch gemacht, und zwar werden hierzu besonders diejenigen verflüssigten Gase bevorzugt, deren Verdampfungswärme bei den Temperaturen des zur Verfügung stehenden Kühlwassers im Verhältnis zur Flüssigkeitswärme sehr hoch ist.

Dies geschieht in sogenannten Kompressions-Kältemaschinen (nach dem Ammoniak-, schweflige Säure- oder Kohlensäuresystem), wobei die verflüssigten Gase als Kälte-träger dienen. Bei den meisten Kältemaschinen bedient man sich zur Übertragung und Fortleitung der durch die Aggregatzustandsänderung erhaltenen Kälte eines Zwischenträgers, meist einer Salzlösung mit niedrigem

Gefrierpunkt, welche das in einem Rohrsystem verdampfende verflüssigte Gas umgibt. Die Ausführung der Kältemaschinen ist weiterhin im Kapitel über Kompressions-Kältemaschinen beschrieben.

Für die Verflüssigung der Gase ist außer den zuvor genannten Eigenschaften die spezifische Wärme der Gase zu berücksichtigen. Unter spezifischer Wärme verstehen wir diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg einer Substanz um 1° zu erwärmen, die spezifische Wärme des Wassers von 15° setzt man $= 1$. Die spezifische Wärme der verflüssigten Gase ist größer als die spezifische Wärme der Gase in gasförmigem Zustande. Bei Gasen hat man zwischen spezifischer Wärme bei konstantem Druck und spezifischer Wärme bei konstantem Volumen zu unterscheiden. Da bei konstantem Druck, also veränderlichem Volumen, die zugeführte Wärme außer den inneren Veränderungen auch die in der Überwindung des äußeren Druckes bestehende Arbeit zu leisten hat, so ist die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Druck C_p größer als bei konstantem Volumen C_v .

Für Luft ist $\frac{C_p}{C_v} = 1,4053$.

Wie wir beim Gay-Lussacschen Gesetz gesehen haben, nimmt das Volumen einer Gasmasse beim Erwärmen um 1° um $\frac{1}{273}$ zu, komprimiert man umgekehrt das Volumen derselben Gasmasse um $\frac{1}{273}$, so muß dieselbe Wärmemenge wieder frei werden; wir bezeichnen diesen Betrag als Kompressionswärme. Auch hier sind wie bei der spezifischen Wärme zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Die adiabatische Kompression, bei welcher die bei der Kompression entstehende Wärme nicht abgeleitet wird, sondern in der Gasmasse verbleibt und deren Temperatur erhöht.

2. Die isothermische Kompression, bei welcher die durch die Kompression stattgefundene Erwärmung abgeleitet wird, so daß die Gasmasse die Anfangstemperatur behält. Notwendigerweise muß die bei der adiabatischen Kompression geleistete Arbeit höher sein als bei der isothermischen.

Eine Beschreibung dieser Vorgänge bei der Kompression findet sich in dem Kapitel über die Wärmeentwicklung bei der Kompression S. 13.

Die Vorgänge bei der Kompression äußern sich darin, daß die aufgewendete Arbeit nach außen in Form von Wärme abgegeben, während bei der Expansion Arbeit geleistet wird, daher eine Wärmeverbindung stattfindet und Kälte auftritt.

Die adiabatische Kompression ergibt für Luft bei einer Kompression von 2:1, 4:1, 10:1 eine Temperaturerhöhung von etwa 90° , 209° , 429° , also eine ganz erhebliche Wärmemenge, welche bei der Verdichtung der Gase eine bedeutende Rolle spielt.

R. Mayer berechnete hierdurch zuerst das mechanische Wärmeäquivalent und fand, daß 1 Kal. = 429,2 mkg ist, eine Zahl, welche mit dem auf experimentellem Wege ermittelten Werte von 1 Kal. = 424,57 mkg nahe übereinstimmt.

Da wir die zur Komprimierung oder Verflüssigung eines Gases notwendige Kraft feststellen können, so läßt sich auch mit Hilfe des mechanischen Wärmeäquivalents die entstandene Kompressionswärme berechnen; da diese, wie bereits erwähnt, sehr hohe Beträge ausmacht, so wird bei dem Komprimieren der Gase diesem Zustand dadurch begegnet, daß die Kompression bei hohen Kompressionsgraden nicht in einem Zylinder vorgenommen wird, sondern, wie wir bei der Beschreibung der Kompressoren sehen werden, auf mehrere Zylinder unter jedesmaliger Abkühlung der Gase während und nach der Kompression verteilt wird.

Kapitel II.

Mechanischer Teil.

A. Theoretischer Teil.

Die Einrichtungen zur Verdichtung und Verflüssigung der Gase.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, müssen die Gase, deren Fabrikation wir in den folgenden Kapiteln kennen lernen werden, zwecks weiterer Verwendung als Handelsprodukte in komprimierten oder verflüssigten Zustand übergeführt in die Transportbehälter abgefüllt werden. Da die Gewinnung unter nahezu atmosphärischem, d. h. vom Barometerstand nur um wenig abweichendem Drucke erfolgt, so werden die Gase durch maschinelle Vorrichtungen, die man als Kompressoren bezeichnet, verdichtet, wodurch gleichzeitig Temperatur und Druck den physikalischen Gesetzen entsprechend gesteigert werden. Bei der darauffolgenden Abkühlung gehen diejenigen Gase, deren kritische Temperatur höher liegt als die Kühlwassertemperatur, in den flüssigen Zustand über und kommen als sogen. verflüssigte Gase unter der Bezeichnung flüssige schweflige Säure, flüssiges Ammoniak, flüssiges Chlor usw. in den Handel. Die Apparate, in welchen die Verflüssigung der verdichteten Gase stattfindet, werden Kondensatoren genannt.

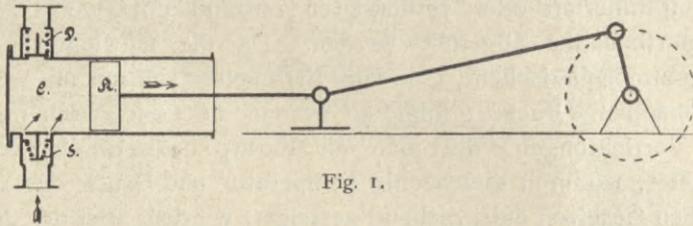
Je nach der Höhe des zur Verflüssigung erforderlichen Druckes wird die Kompression vom Anfangs- bis zum Enddrucke in einem einzigen Vorgange oder in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen ausgeführt. Man unterscheidet demgemäß einstufige und mehrstufige Kompressoren. Bei den letzteren wird das Gas zwischen jeder Kompressionsstufe und der folgenden durch einen Zwischenkühler geleitet, der dem Gase die bei der Kompression erzeugte Wärme entzieht.

Im folgenden soll zunächst die einstufige Kompression einer Betrachtung unterzogen werden.

Einstufige Kompression.

Fig. 1 zeigt das Schema eines einstufigen Kompressors. In dem Zylinder *C* führt ein mit einem Kurbelgetriebe verbundener Kolben *K* eine hin und her gehende Bewegung aus. Das Zylinderinnere ist durch eine Rohrleitung, die Saugleitung, mit dem Gasvorratsbehälter verbunden, während eine zweite Rohrleitung, die Druckleitung, nach dem Kondensator führt. Die Verbindung dieser Rohrleitungen mit dem Zylinderinnern wird durch Ventile *S* und *D*, die in der Figur Tellerform haben und durch Spiralfedern gegen ihre Sitze gedrückt werden, abwechselnd geöffnet und geschlossen.

Denkt man sich den Kolben *K* in der Pfeilrichtung von links nach rechts bewegt, so sinkt der Druck des links in dem Zylinder befindlichen Gases infolge der Vergrößerung des Volumens allmählich bis unter die in der Saugleitung herrschende Pressung, so daß schließlich das Saugventil *S* durch den einseitigen Überdruck des Gases von seinem Sitze abgehoben wird und das Gas



aus der Saugleitung in den Zylinder einströmt. Man bezeichnet diesen Vorgang als das Ansaugen des Gases. Ist der Kolben am Ende seines Hubes angelangt, so hört die Saugwirkung auf, und das Saugventil wird durch den Druck der Spiralfeder geschlossen. Bei der nun folgenden Bewegung des Kolbens von rechts nach links wird die in den Zylinder eingeschlossene Gasmenge zusammengedrückt, bis in einer gewissen Kolbenstellung der Druck so hoch gestiegen ist, daß sich das Druckventil *D* öffnet und die komprimierten Gase in die Druckleitung hinausgeschoben werden. Bei der Umkehr des Kolbens schließt sich das Druckventil, und die in dem sog. schädlichen Raum des Zylinders zurückgebliebene Gasmenge dehnt sich beim Zurückweichen des Kolbens wieder aus, bis das Saugventil sich öffnet und das beschriebene Spiel sich wiederholt.

Graphische Darstellung.

Ein anschauliches Bild der im Zylinder des Kompressors sich abspielenden Vorgänge gibt das in Fig. 2 dargestellte Diagramm.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem sei als Abszisse das sich mit der Kolbenstellung ändernde Zylindervolumen und als zugehörige Ordinate der gleichzeitig im Zylinder vorhandene Druck aufgetragen. Die Strecke oe stellt das Zylindervolumen in dem Augenblicke dar, wo das Saugventil sich öffnet; die zugehörige Pressung ea ist dann geringer als der in der Saugleitung herrschende Druck oi , und behält auch für die folgenden Kolbenstellungen dieselbe Höhe bei, so daß die Ansaugelinie ab durch eine horizontale Gerade gebildet wird. Im Punkte b ist das größte Zylindervolumen of erreicht; die Strecke $ab = ef$ stellt das bei einem Kolbenhube angesaugte Gasvolumen dar. Bei b kehrt der Kolben um, das Volumen wird kleiner, und gleichzeitig steigt

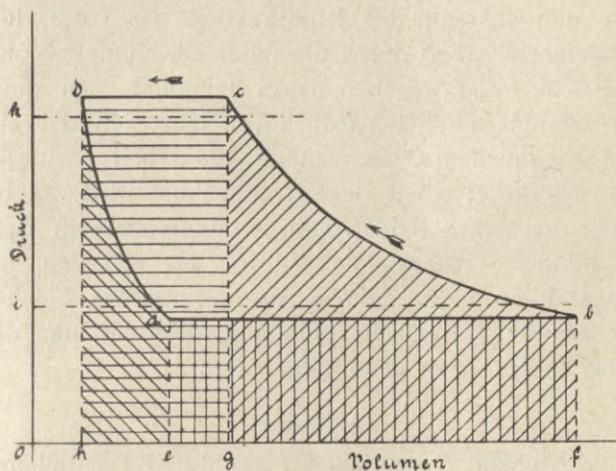


Fig. 2.

der Gasdruck, bis im Punkte c der Kompressionslinie bc eine Pressung gc erreicht ist, welche die in der Druckleitung vorhandene Pressung ok übersteigt. Nunmehr öffnet sich das Druckventil und die komprimierten Gase werden unter gleichbleibendem Druck hinausgeschoben, bis der Kolben bei d seine Endlage erreicht hat. Die Ausschublinie cd ist wie die Ansaugelinie ab eine horizontale Gerade. Nach dem Hubwechsel in d nimmt das Zylindervolumen wieder zu, wodurch sich die im Zylinder zurückgebliebenen Gase ausdehnen und ihr Druck nach der Expansionslinie da fällt. An der Stelle a des Diagramms ist der Anfangszustand, von dem wir ausgingen, wieder erreicht, und der durch den geschlossenen Linienzug $abcd$ dargestellte Vorgang wiederholt sich periodisch bei jeder Umdrehung der Kurbelwelle.

Arbeitsaufwand.

Aus dem so aufgezeichneten Diagramm läßt sich die mechanische Arbeit, die für die Kompression des Gases aufzuwenden ist, in einfacher Weise bestimmen. Gehen wir wieder von der Stelle a aus, so nimmt das Volumen des Gases um eine Größe zu, die wir durch die Länge der Strecke $ef = ab$ dargestellt haben, während der Druck konstant die Höhe ae behält. Da die äußere Arbeit, welche ein Gas bei der Vergrößerung seines Volumens unter gleich bleibendem Druck zu leisten hat, bekanntlich gleich dem Produkt aus dieser Volumzunahme ef und dem Druck ae ist, so ist die Größe dieser Arbeit durch das unter der Ansaugelinie ab liegende rechteckige Flächenstück $abfe$ dargestellt. In ähnlicher Weise ist die während der Kompression der Gase durch den Kolben zugeführte Arbeit durch die unter der Kompressionslinie bc liegende Fläche $begf$ gegeben usw. Summiert man die vier in der Figur schraffierten Flächenstücke, welche sich teilweise überdecken, wobei die dem Gase zuzuführende Arbeit positiv, die von dem Gase geleistete Arbeit negativ gerechnet wird, so bleibt als Summe der bei einer Arbeitsperiode aufgewendeten Arbeit das einfach schraffierte Flächenstück übrig, das von dem Linienzug $abcd$ eingeschlossen ist. Durch Ausmessung des Flächeninhalts der Figur $abcd$ mit Hilfe eines Planimeters erhält man die Größe der für die Kompression benötigten Arbeit.

Indikator.

Die vorstehend beschriebene graphische Darstellung besitzt einen großen praktischen Wert, weil uns in dem Wattschen Indikator ein einfaches Instrument zur Verfügung steht, das den wirklichen Verlauf des Diagramms $abcd$ unmittelbar und selbsttätig aufzeichnet. Der Indikator besteht im wesentlichen aus einem kleinen Metallzylinder, in dem ein Kolben eingesetzt und durch eine Spiralfeder mit dem Deckel verbunden ist. Bringt man diesen kleinen Zylinder mit dem Kompressorzylinder in Verbindung, so wird die Spiralfeder genau proportional der unter dem Kolben herrschenden Pressung zusammengedrückt und ein mit dem Indikator Kolben verbundener Schreibstift beschreibt dabei Wege, die ebenfalls dem jeweiligen Gasdrucke proportional sind. Wird nun vor dem Schreibstift senkrecht zu dessen Bahn ein Papierstreifen derart hin und her bewegt, daß seine Bewegung von derjenigen des Kompressorkolbens abgeleitet wird und ihr genau entspricht, so entsprechen die Stellungen des Papierstreifens dem

jeweils im Zylinder vorhandenen Volumen und der Stift zeichnet das oben beschriebene Diagramm auf, welches das Indikator-diagramm des Kompressors genannt wird.

Wärmeentwicklung bei der Kompression.

Wie bereits im Kapitel I gesagt wurde, findet im Kompressor-zylinder neben der Steigerung des Druckes eine Erhöhung der Temperatur des Gases statt. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie wird nämlich die von außen durch den Kolben zugeführte mechanische Arbeit, deren Größe aus dem Indikator-diagramm bekannt ist, vollständig in Wärme umgesetzt,

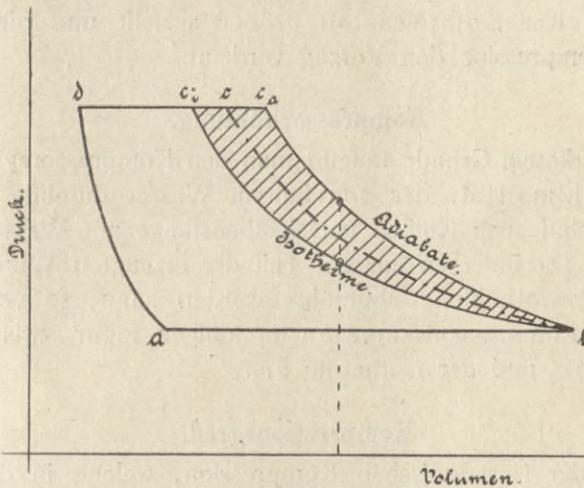


Fig. 3.

wobei einer Pferdekraftstunde ein Wärmebetrag von 636 Kilogramm-Kalorien entspricht, da eine Pferdekraft = 75 mkg pro Sekunde eine Pferdekraftstunde = $\frac{75 \times 3600}{424,57} = 636$ Kalorien ist. Wäre der

Kompressorzylinder aus einem für die Wärme undurchlässigen, also vollkommen isolierendem Material hergestellt, so würde die bei der Kompression erzeugte Wärme sich in dem komprimierten Gas aufspeichern und eine Temperaturerhöhung verursachen, welche sich mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärme des betreffenden Gases berechnen läßt: adiabatische Kompression. Denkt man sich dagegen die Zylinderwandungen vollkommen wärmeleitend, so würde die Kompressionswärme bei ihrer Entstehung sofort nach der kälteren Umgebung abströmen, und das Gas be-

hielte während der ganzen Kompression die Temperatur bei, mit der es angesaugt wurde: isothermische Kompression.

Um zu beurteilen, welcher der beiden beschriebenen Grenzfälle vorteilhafter und darum für die Praxis anzustreben ist, zeichnen wir uns in dem Indikatordiagramm Fig. 3 vom Punkte b aus die Kompressionslinie für beide Fälle auf; bc_a sei die adiabatische, bc_i die isothermische Kompressionslinie. Es zeigt sich dann, daß die adiabatische Linie rascher ansteigt als die isothermische, und zwar für alle Gase in ähnlicher Weise. Daraus folgt aber, da die von dem adiabatischen Diagramm $abc_a d$ eingeschlossene Fläche um den schraffierten Abschnitt größer ist als die Fläche $abc_i d$ des isothermischen Diagramms, daß der Arbeitsverbrauch bei adiabatischer Kompression größer ausfällt und die isothermische Kompression den Vorzug verdient.

Kompressorkühlung.

Aus diesem Grunde umgibt man den Kompressorzylinder mit einem Kühlmantel, der von kaltem Wasser durchflossen wird. Zuweilen sind auch Kolben und Kolbenstange mit Wasserkühlung versehen. Da indessen nur ein Teil der erzeugten Wärme durch die Kompressorkühlung abgeführt werden kann, so verläuft die wirkliche Kompressionskurve bc in obiger Figur zwischen der Adiabate bc_a und der Isotherme bc_i .

Kompressionsgrad.

Bei der isothermischen Kompression, welche in der Praxis angestrebt wird, verhält sich das am Ende der Kompression erreichte Volumen zu dem bei Beginn derselben im Zylinder vorhandenen umgekehrt wie die zugehörigen Drucke. Man nennt das Verhältnis des bei der Kompression erreichten Enddruckes zum Anfangsdruck das Kompressionsverhältnis oder den Kompressionsgrad.

Nach bekannten physikalischen Gesetzen ist die zur Kompression einer bestimmten Gasmenge erforderliche Arbeit nur vom Kompressionsgrad abhängig, nicht von der absoluten Größe des zu erreichenden Druckes; d. h. um 1 kg eines Gases von 30 auf 150 Atm. zu komprimieren, hat man nicht mehr mechanische Arbeit zu leisten als bei der Kompression von 3 auf 15 Atm. Daraus folgt aber auch, daß die bei der Kompression erzeugte Wärme lediglich durch die Größe des Kompressionsverhältnisses bedingt ist.

Grenzen der einstufigen Kompression.

Durch die Wärmeentwicklung im Kompressor ist dem Kompressionsgrad eine obere Grenze gesetzt. Erhöht man das Kompressionsverhältnis mehr und mehr, so reicht schließlich die Kompressorkühlung nicht mehr aus, um die Temperatursteigerung auf die zulässige Höhe zu beschränken. Man ist dann genötigt, die Kompression in zwei oder mehr Stufen mit entsprechend geringerem Kompressionsgrad zu zerlegen.

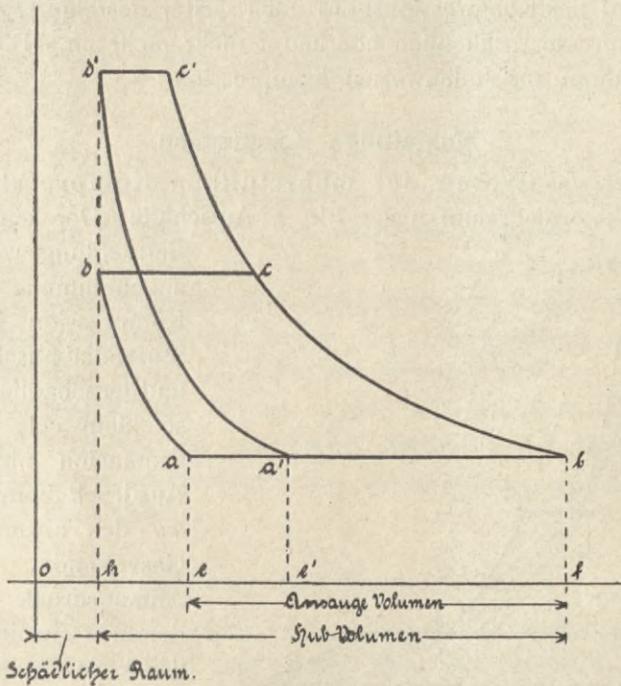


Fig. 4.

Ein weiterer Grund, der zur Unterteilung der Kompression in mehrere Stufen führt, läßt sich an Hand der Fig. 4 erkennen. Sei $abcd$ wieder unser Indikatordiagramm des Kompressors, so stellt die Strecke hf das von dem Kolben durchlaufene Hubvolumen, $ab = ef$ das Ansaugvolumen für einen Kolbenhub dar. Das Verhältnis des Anfangsvolumens zum Hubvolumen nennt man den volumetrischen Wirkungsgrad des Kompressors. Damit der volumetrische Wirkungsgrad möglichst groß wird, sucht man das vom Kolben nicht verdrängte Volumen oh des Zylinders, welches aus den dargelegten Gründen der schädliche Raum genannt wird, soweit als zugänglich zu verkleinern. Da der schädliche

Raum aber niemals ganz beseitigt werden kann, so wird der volumetrische Wirkungsgrad durch das Expansionsvolumen he beeinträchtigt.

Vergrößern wir nun das Kompressionsverhältnis, indem wir die Kompression bis zu einem wesentlich höheren Enddruck $c'd'$ führen, so erstreckt sich die Expansionslinie $d'a'$ über einen bedeutend größeren Teil des Hubvolumens, d. h. der volumetrische Wirkungsgrad nimmt mit steigendem Kompressionsgrad ab. Wird der Kompressionsgrad noch weiter gesteigert, so saugt der Kompressor schließlich überhaupt nicht mehr an. Diese Umstände führen zur stufenweisen Kompression.

Mehrstufige Kompression.

Über das Wesen der mehrstufigen Kompression gibt das Indikatordiagramm nach Fig. 5 Aufschluß. Der einfacheren

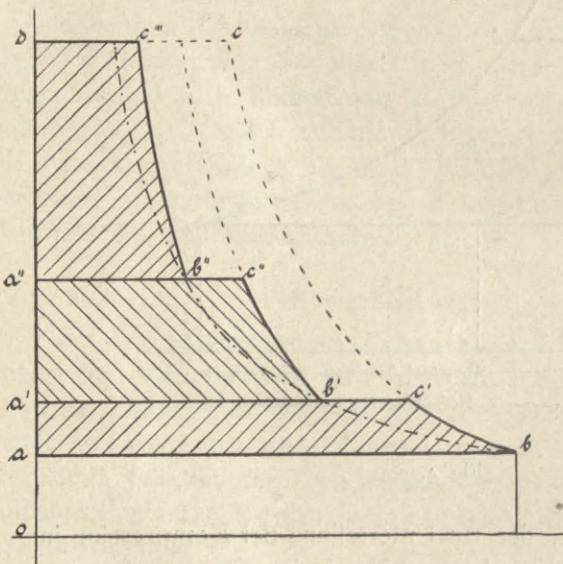


Fig. 5.

Betrachtung wegen sei angenommen, daß die Kompression in jeder Stufe adiabatisch erfolge, und der schädliche Raum so klein sei, daß die Expansion nicht zum Ausdruck kommt. Sei ab das anzusaugende Gasvolumen, oa der Anfangsdruck und od der zu erreichende Enddruck, so würde der einstufigen Kompression das Diagramm $abcd$ entsprechen, wobei die Linie bc die adiabatische Kompression darstellt.

Wenden wir aber mehrere, z. B. drei Druckstufen an, so komprimieren wir im ersten Zylinder nur bis c' , schieben dann das Gasvolumen $c'a'$ in den Zwischenkühler und entziehen ihm die Kompressionswärme, wodurch sich das Volumen des Gases auf diejenige Größe verringert, welche es bei isothermischer Kompression erreicht haben würde. Zieht man daher durch den Punkt b des Diagramms die Linie der isothermischen Kompression bis zum Schnittpunkt b' mit der Ausschublinie $c'a'$, so stellt die Strecke $a'b'$

das Volumen des gekühlten Gases dar. Dieses wird nun in dem zweiten Zylinder angesaugt, von b' bis c'' adiabatisch komprimiert und durch Kühlung in einem zweiten Zwischenkühler auf das Volumen $b''a''$ gebracht. In der dritten Stufe wird die Kompression bis zu dem gewünschten Enddruck getrieben und das Gas mit dem Volumen $c'''d$ in den letzten Kühler geschoben.

Bei der Einteilung der Druckstufen verfährt man zweckmäßig derart, daß der Kompressionsgrad für alle Stufen gleich wird, womit auch auf jede Stufe annähernd derselbe Arbeitsaufwand entfällt. Soll z. B. ein Gas von atmosphärischer Pressung in drei Stufen auf einen Druck von 125 Atm. gebracht werden, so komprimiert man in der ersten Stufe von 1 auf 5 Atm., in der zweiten von 5 auf 25 und in der dritten von 25 auf 125 Atm., so daß in jeder Stufe der Kompressionsgrad 5:1 erreicht wird. Im allgemeinen wird das Kompressionsverhältnis 10:1 nicht überschritten.

In dem Diagramm Fig. 5 stellen die Strecken ab , $a'b'$ und $a''b''$ die Hubvolumina für die drei Kompressionsstufen dar. Bei gleicher Umdrehungszahl erhält der Kompressorzylinder der untersten Stufe, der Niederdruckzylinder, die größten Abmessungen, während der Hochdruckzylinder am kleinsten ausfällt.

Die schraffierten Flächen stellen die in jedem Zylinder aufzuwendende Arbeit dar und bilden damit die Grundlage zur Berechnung des Kraftbedarfes der Kompressoren und der Größe der Zwischenkühler.

Kühlung und Kondensation.

Wie bereits im ersten Teil erwähnt wurde, liegt für die Mehrzahl der hier in Frage kommenden Gase die kritische Temperatur höher als die Temperatur des uns zur Verfügung stehenden Kühlwassers, so daß wir in der Lage sind, die komprimierten Gase durch Abkühlung mit fließendem Wasser in den flüssigen Zustand überzuführen. Zu diesem Zwecke wird das vom Kompressor kommende Gas durch die Druckleitung in eine Rohrschlange oder ein System von Schlangenrohren geleitet, welches in einem von Kühlwasser durchflossenen Gefäß untergetaucht steht: Tauchkondensator. In Fig. 6 ist ein solcher Apparat schematisch dargestellt.

Das Gas tritt von oben in die Rohrschlange ein und kühlt sich an den vom Wasser umspülten Wandungen des Rohres ab, wobei es die aus dem Kompressor mitgebrachte Kompressions-

wärme an das Kühlwasser abgibt. Durch die von dem Kompressor stetig nachgeführten Mengen wird das Gas in der Rohrschlange unter allmählicher Abkühlung von oben nach unten geschoben, bis es die dem Kompressionsdruck entsprechende Sättigungstemperatur erreicht hat. Von da an beginnen sich Teile des komprimierten Gases infolge der Wärmeentziehung an den Rohrwandungen in flüssiger Form niederzuschlagen, während die Temperatur nicht weiter sinkt. Aus dem vorher überhitzten Gase ist ein gesättigter Dampf geworden, und das Gemisch von Flüssigkeit und Dampf bewegt sich in der Rohrschlange von oben nach unten weiter, bis an einer gewissen Stelle der

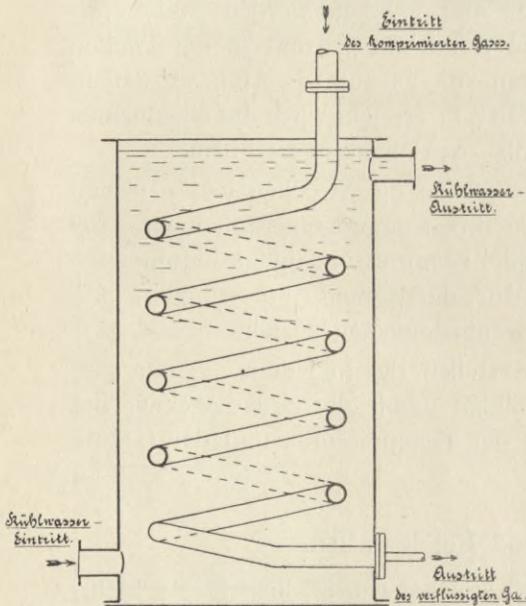


Fig. 6.

ganze Dampf in Flüssigkeit verwandelt ist. Ist die Rohrschlange länger bemessen, als für die Kondensation allein erforderlich wäre, so wird dem verflüssigten Gase noch weiterhin Wärme entzogen, wobei es sich bis nahe an die Temperatur des zufließenden Kühlwassers abkühlt. Man bezeichnet den letzteren Vorgang als die Unterkühlung der Flüssigkeit.

Die Zwischenkühler, welche bei mehrstufiger Kompression Anwendung finden, bestehen wie die Kondensatoren aus einem von Kühl-

wasser umspülten Rohrsystem; sie erfordern jedoch eine wesentlich kleinere Kühlfläche als die Kondensatoren, da sie nur die Aufgabe haben, die Kompressionswärme abzuführen, nicht aber auch die bei der Kondensation frei werdende latente Wärme, die, wie an anderer Stelle gezeigt wird, einen erheblich größeren Betrag darstellt. Aus diesem Grunde lassen sich die Rohrsysteme der Zwischenkühler in den meisten Fällen in dem Kondensatorgefäß neben den Kondensatorrohrschlangen unterbringen, wodurch das Ganze als ein einziger Apparat erscheint.

Es ist vielfach üblich, das verflüssigte Gas aus dem Kondensator unmittelbar in die Transportbehälter (Flaschen) abzufüllen.

Da hierbei die Flüssigkeit nicht mit gleichförmiger Geschwindigkeit in die Flaschen übertritt, sondern gegen Ende einer Flaschenfüllung langsamer aus dem Kondensator abfließt als zu Beginn der Füllung, so sammelt sich zeitweilig eine größere Menge des verflüssigten Gases in dem unteren Teil der Kondensatorrohre an und verkleinert dadurch die für die Kühlung und Kondensation der Gase wirksame Kühlfläche der Rohrschlangen. Wie weiter unten gezeigt wird, hat aber eine Beeinträchtigung der Kühlfläche eine entsprechende Erhöhung des Kondensatordruckes zur Folge und muß daher nach Möglichkeit vermieden werden.

Man begegnet diesem Übelstand dadurch, daß man zwischen Kondensator und Füllvorrichtung einen Sammelbehälter einschaltet, der im Betriebe zum Teil mit Flüssigkeit, zum Teil mit Dämpfen gefüllt ist und eine nach Bedarf wechselnde Entnahme gestattet, ohne daß der Kondensator davon beeinflusst wird. Für einige Gase bietet der Sammelbehälter noch den weiteren Vorteil, daß mitgeführte nicht verflüssigte Luft oder andere schwer verdichtbare Gase sich durch ihr geringeres spezifisches Gewicht ausscheiden und am höchsten Punkte des Behälters entfernt werden können. Wir beschränken uns bei den folgenden Betrachtungen auf die drei Gase: schweflige Säure, Ammoniak und Kohlensäure, während die Kompressoren für Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor in den Kapiteln über die Fabrikation dieser Gase beschrieben sind.

B. Technischer Teil.

Größe und Kraftbedarf der Kompressoren.

Das erforderliche Hubvolumen eines Kompressors ist durch die stündlich zu verflüssigende Gasmenge und durch das spezifische Volumen des angesaugten Gases bedingt. Unter der Voraussetzung, daß die Gase mit einer Temperatur von $+15^{\circ}$ und unter einem Druck von 760 mm Hg (normalem Atmosphärendruck) angesaugt werden, beträgt das Volumen von 1 kg angesaugtem Gas

0,37	cbm	für	schweflige Säure,
1,38	„	„	Ammoniak,
0,54	„	„	Kohlensäure.

Ein Kompressor, der stündlich 100 kg Gas verflüssigen soll, muß also in der Stunde 37 cbm schweflige Säure bzw. 138 cbm Ammoniak oder 54 cbm Kohlensäure ansaugen. Bei mehrstufiger Kompression gelten diese Werte für den Kompressor der untersten Druckstufe.

Mit Rücksicht auf den auf S. 16 erläuterten Einfluß der Rückexpansion, sowie auf die unvermeidlichen Undichtheiten der Kompressorventile und des Kolbens wird das Hubvolumen des Kompressors um etwa 30 % größer gewählt, als das Volumen der anzusaugenden Gase beträgt, so daß sich für die Verflüssigung von 100 kg Gas folgende Hubvolumina ergeben:

48 cbm für schweflige Säure,
180 „ „ Ammoniak,
70 „ „ Kohlensäure.

Der bei der Kompression zu erreichende Enddruck hängt von der Temperatur ab, bei welcher die Verflüssigung der Gase im Kondensator stattfindet. Nimmt man an, daß das Kühlwasser dem Kondensator mit einer Temperatur von $+10^{\circ}$ zufließt und ihn auf $+20^{\circ}$ erwärmt verläßt, so wird sich bei richtiger Bemessung der Kühlfläche eine Kondensationstemperatur von $+25^{\circ}$ einstellen. Unter dieser Voraussetzung beträgt der theoretische Druck im Kondensator:

für schweflige Säure 3,96 kg auf je 1 qcm,
„ Ammoniak . . 10,31 „ „ „
„ Kohlensäure . . 65,4 „ „ „

In Wirklichkeit stellt sich wegen der nicht ganz zu vermeidenden Anwesenheit von Luft ein etwas höherer Druck ein. Um dem letzteren Umstand und den Druckverlusten in den Kompressorventilen und der Rohrleitung Rechnung zu tragen, seien die obengenannten Drucke auf 4,5, 12,0 und 70,0 kg/qcm erhöht angenommen.

Da der Anfangsdruck 1 kg auf 1 qcm abs. betragen soll und das Kompressionsverhältnis, wie auf S. 17 ausgeführt wurde, nicht über 10:1 gesteigert wird, so wird im allgemeinen nur die schweflige Säure in einer einzigen Stufe komprimiert, während für Ammoniak zwei, für Kohlensäure zwei oder drei Kompressionsstufen üblich sind. Bei gleichem Kompressionsgrad für alle Druckstufen ergeben sich die in der nachstehenden Tabelle II zusammengestellten Anfangs- und Enddrucke für die einzelnen

Stufen. In derselben Tabelle sind auch für die höheren Druckstufen die Hubvolumina angegeben, welche zu dem der untersten Druckstufe nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz im umgekehrten Verhältnis der zugehörigen Anfangsdrucke stehen.

Zwecks annähernder Bestimmung des für die Verflüssigung von 100 kg Gas in einer Stunde erforderlichen Arbeitsaufwandes kann man annehmen, daß die Kompression für die drei hier betrachteten Gase nach demselben Gesetze und zwar adiabatisch erfolgt. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich für den theoretischen Arbeitsverbrauch in mkg auf 1 cbm angesaugtes Gas und für die durch die Kompression bedingte Temperaturerhöhung bei verschiedenen Kompressionsgraden die in der nachstehenden Tabelle I enthaltenen Werte.¹

Tabelle I.

Kompressionsgrad = $\frac{\text{Enddruck}}{\text{Anfangsdruck}}$	1	2	3	4	5	6
Arbeitsverbrauch in mkg pro cbm Gas bei einem absoluten Anfangsdruck von 1 kg/qcm	0	7500	12500	16400	19500	22200
Temperatur am Ende der Kompression bei einer Anfangstemperatur v. + 15°C	15°	65°	98°	124°	145°	163°

Liegt der absolute Anfangsdruck höher als 1 kg/qcm, so erhält man den Arbeitsverbrauch für 1 cbm Gas durch Multiplikation des in der Tabelle angegebenen Betrages von mkg mit dem absoluten Anfangsdruck in kg/qcm.

Um den Arbeitsverlusten durch Unvollkommenheiten des wirklichen Prozesses Rechnung zu tragen, bezieht man den in Tabelle I gegebenen theoretischen Arbeitsverbrauch nicht auf das Ansaugvolumen, sondern auf das stündliche Hubvolumen des Kompressors. Dividiert man den durch Multiplikation der beiden genannten Größen erhaltenen Arbeitsbetrag durch 270000, so erhält man den indizierten Kraftbedarf des Kompressors in Pferdestärken. Aus letzteren ergibt sich mit einem Zuschlage von rund 15 % für die Reibungsverluste der beweglichen Teile der effektive Kraftbedarf des Kompressors.

In der folgenden Tabelle II sind die so erhaltenen Zahlenwerte zusammengestellt, welche sich auf eine stündliche Leistung von 100 kg beziehen.

1) Bei der Berechnung ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v} = 1,3$ angenommen.

Tabelle II.

	Schwefel- lige Säure	Ammoniak		Kohlensäure		
		Nieder- druck	Hoch- druck	Nieder- druck	Mittel- druck	Hoch- druck
Absoluter Anfangsdruck kg/qcm	1	1	3,5	1	4,1	17,0
„ Enddruck „	4,5	3,5	12,0	4,1	17,0	70,0
Hubvolumen in cbm für 1 Stunde	48	180	52	70	17,0	4,1
Arbeitsaufwand in mkg für 1 cbm	17 950	14 450	49 600	16 700	69 200	285 100
Indizierter Kraftbedarf PS . . .	3,2	9,6	9,6	4,4	4,4	4,4
Effektiver Kraftbedarf PS . . .	3,7	11,0	11,0	5,0	5,0	5,0
		22,0		15,0		

Wie nach den früheren Darlegungen zu erwarten war, fällt der Kraftbedarf bei gleichem Kompressionsgrad für verschiedene Druckstufen desselben Gases gleich groß aus.

Kühlfläche und Wasserverbrauch der Kondensatoren und Zwischenkühler.

Die Rohrschlangen der Kondensatoren und Zwischenkühler, deren Wandungen die Wärmeübertragungen an das Kühlwasser vermitteln, werden unter Berücksichtigung der auf S. 17 u. 18 beschriebenen Vorgänge und der Temperatur des verfügbaren Kühlwassers bemessen. Bei den angenommenen Temperaturen (Kühlwasserzufluß 10°, Kondensationstemperatur 25°) überträgt 1 qm mittlere Oberfläche der Rohre, welche einerseits vom Kühlwasser und andererseits von den bis etwa 120° überhitzten Gasen bestrichen werden, stündlich rund 1000 Kalorien, während durch 1 qm Rohrfläche bei der Kondensation der Gase rund 1500 Kalorien an das Kühlwasser übergehen. Diese Zahlenwerte haben jedoch nur angenäherte Gültigkeit und können sich je nach der Konstruktionsausführung der Apparate von Fall zu Fall ändern. Werden die Kühlflächen zu klein bemessen, so stellt sich eine höhere Kondensationstemperatur und damit ein größerer Kraftbedarf ein. Andererseits kann man durch Anordnung eines Rührwerkes, welches eine kräftige Bewegung des Wassers an den Rohrflächen erzeugt, den Wärmeübergang begünstigen und damit den Kraftverbrauch herabsetzen.

Unter Zugrundelegung der angegebenen Mittelwerte lassen sich die für die Verflüssigung von 100 kg Gas erforderlichen Kühlflächen ohne weiteres berechnen. Die bei der Kühlung der Gase abzuführende Wärme ist der in den einzelnen Druckstufen ver-

brauchten indizierten Arbeit gleichwertig, wobei einer Pferdestärke stündlich 636 Kilogramm-Kalorien entsprechen. Die hierbei gemachte Voraussetzung, daß die Gase jeweils bis auf die Anfangstemperatur von 15° zurückgekühlt werden, trifft zwar nicht genau zu, indem z. B. die Kondensationstemperatur höher liegt, jedoch kann man bei einer angenäherten Berechnung die abzuführende Überhitzungswärme dem Wärmewert der indizierten Kompressorarbeit gleichsetzen. Durch die Kondensation wird für jedes Kilogramm verflüssigtes Gas die S. 40 (Tab.) angegebene Verdampfungs- bzw. Verflüssigungswärme frei, welche bei 25° C für

schweflige Säure mit etwa 82,5 Kalorien

Ammoniak „ „ 295 „

Kohlensäure „ „ 29 „

in Rechnung zu stellen ist. Damit erhält man die in Tabelle III zusammengestellten Werte.

Tabelle III.

	Schweflige Säure-Kondensator	Ammoniak		Kohlensäure		
		Zwischenkühler	Kondensator	Erster Zwischenkühler	Zweiter Zwischenkühler	Kondensator
Überhitzungswärme in Kalorien pro Stunde	2040	6100	6100	2800	2800	2800
Verflüssigungswärme in Kalorien pro Stunde	8250	—	29500	—	—	2900
Kühlfläche der Gaskühler in qm	2,0	6,1	6,1	2,8	2,8	2,8
Kühlfläche des Kondensators in qm	5,5	—	19,7	—	—	2,0
Gesamte Kühlfläche in qm . .	7,5	31,9		10,4		
Gesamte abzuführende Wärme in Kalorien pro Stunde	10290	41700		11300		
Kühlwasserverbrauch in Litern bei einer Erwärmung von 10° C auf 20° C	1029	4170		1130		

Die letzte Reihe der Tabelle enthält den Verbrauch an Kühlwasser, der sich bei einer Erwärmung desselben von 10° auf 20° ergibt. Stehen die angegebenen Wassermengen nicht zur Verfügung, so verwendet man statt der Tauchkondensatoren sogenannte Verdunstungs- oder Berieselungskondensatoren. Diese bestehen aus Rohrschlängensystemen, deren äußere Flächen von dem Kühlwasser berieselt werden und dem freien Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind. Die Wärmeentziehung er-

folgt im wesentlichen dadurch, daß ein kleiner Teil des herabrieselnden Wassers an der Oberfläche der Rohre verdunstet; das ablaufende Wasser wird mittels einer Pumpe dem Kondensator wieder zugeführt. Da 1 Liter Wasser beim Verdunsten rund 600 Kalorien Wärme bindet, so erfordert ein Berieselungskondensator theoretisch nur rund 2 % der für den Tauchkondensator benötigten Wassermenge; der wirkliche Wasserverbrauch beläuft sich wegen der Verluste durch Verspritzen usw. auf mindestens 5 % der in Tabelle III angegebenen Mengen.

Da die Kühlwirkung eines Verdunstungskondensators von der Temperatur, dem Feuchtigkeitsgehalt und der Windstärke der atmosphärischen Luft abhängt, so ist die Kondensationstemperatur und damit auch der Kraftbedarf des Kompressors erheblichen Schwankungen unterworfen. Man wird daher, sofern eine genügende Menge Kühlwasser beschafft werden kann, dem Tauchkondensator stets den Vorzug geben.

Die Kühlflächen der Berieselungskondensatoren sind nach der Menge und Temperatur des Zusatzwassers und den klimatischen Verhältnissen des Aufstellungsortes zu bemessen. Während die in Tabelle III angegebenen Kühlflächen in unserem Klima bei einem Zusatz von $\frac{1}{3}$ der für den Tauchkondensator erforderlichen Wassermenge auch für den Berieselungskondensator genügen, muß die Kühlfläche, falls nur 5 % frisches Wasser zugesetzt werden können, auf mindestens das Anderthalbfache vergrößert werden.

Bauart der Kompressoren.

Die Arbeitsweise der Kompressoren ist auf S. 10 im Prinzip erläutert worden. Der in Fig. 1 schematisch dargestellte Kompressor ist ein einfachwirkender, da der Arbeitsvorgang sich nur auf einer Seite des Kolbens abspielt. Aus wirtschaftlichen Gründen werden vorwiegend doppeltwirkende Kompressoren verwendet, deren Zylinder an beiden Enden durch Einlaß- bzw. Auslaßorgane mit der Saug- und Druckleitung in Verbindung stehen, so daß bei jeder Umdrehung der Kurbelwelle zwei Arbeitsspiele stattfinden.

Man unterscheidet ferner trockene Kompressoren, in welchen die Gase nur von festen Wandungen umschlossen werden, und sogenannte nasse Kompressoren, bei welchen an Stelle des Kolbens eine Sperrflüssigkeit tritt. Während für schweflige Säure, Ammoniak und Kohlensäure nur trockene Kompressoren angewandt werden, ist ein für die Kompression von Chlor bestimmter nasser Kompressor auf S. 107 (Fig. 22) dargestellt und

beschrieben. Durch die Flüssigkeitssäule soll eine unmittelbare Berührung des Chlors mit dem metallischen Kolben verhindert werden.

Je nachdem der Kompressorkolben sich horizontal oder vertikal bewegt, spricht man von liegender oder stehender Bauart. Liegende Kompressoren zeichnen sich durch bequeme Zugänglichkeit aller Teile aus; stehende besitzen dagegen den

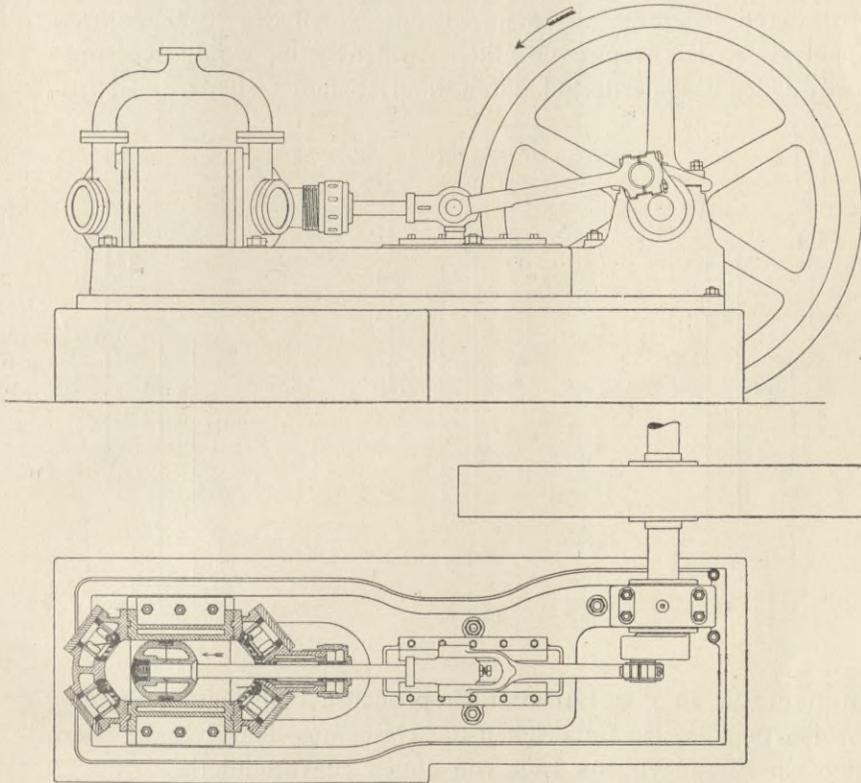


Fig. 7.

Vorzug geringen Raumbedarfs. Während in Amerika stehende Kompressoren fast ausschließlich verwendet werden, gibt man bei uns der liegenden Bauart im allgemeinen den Vorzug.

In Fig. 7 ist ein liegender döpeltwirkender Kompressor für schweflige Säure, Bauart Borsig, dargestellt. Der niedrige Druck der schwefligen Säure gestattet die Verwendung von leicht beweglichen, fast gewichtslosen Klappenventilen, welche nach den Patenten von Gutermuth aus einem Stahlblechstreifen spiralförmig gewunden sind und durch die Federkraft der Spirale gegen

die Sitze gedrückt werden, während sie im geöffneten Zustand dem Gasstrom einen fast geradlinigen Durchgang freigeben.

Die Ventilkörper sind in die doppelwandigen Zylinderdeckel eingesetzt, deren Hohlraum durch eine Zwischenwand in eine Saug- und eine Druckkammer geschieden ist und mit der Saug- und Druckleitung durch angegossene Stutzen in Verbindung steht.

Die Abdichtung des Kolbens gegen die Zylinderwandung wird durch federnde, in entsprechende Nuten des Kolbenkörpers eingelegte Kolbenringe bewirkt. An der Stelle, wo die Kolbenstange den Zylinderdeckel durchdringt, befindet sich eine Stopf-

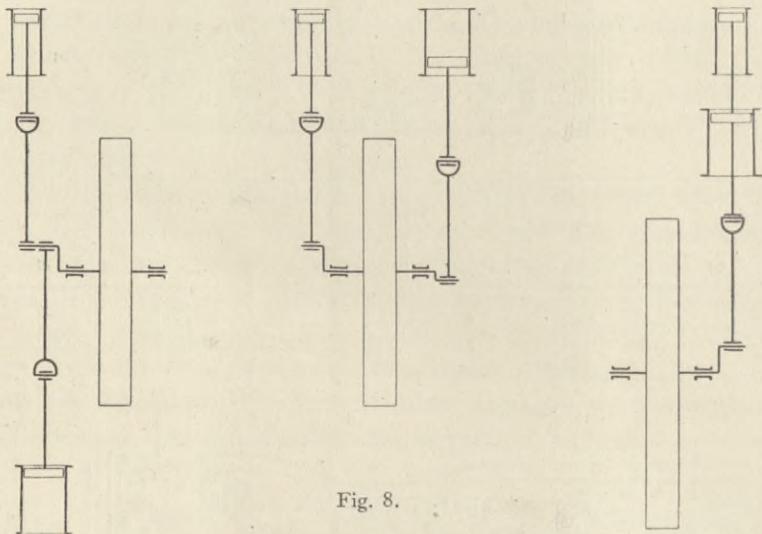


Fig. 8.

büchse; die in den Hals der Stopfbüchse eingelegte Packung hat die Aufgabe, ein Entweichen des Gases aus dem Zylinderinnern oder ein Einsaugen von Luft von außen zu verhindern. Zylinder und Stopfbüchse sind zwecks Abfuhr der bei der Kompression erzeugten Wärme mit einem Wassermantel umgeben.

Die Kompressoren für Ammoniak und Kohlensäure werden grundsätzlich ebenso gebaut wie der oben beschriebene Schwefligsäurekompressor. Als Ventile werden jedoch ausschließlich Spindelventile angewendet, welche durch Spiralfedern gegen die Spitze gepreßt werden. Die Arbeitsweise dieser Ventile ist aus der schematischen Darstellung in Fig. 1 ersichtlich; sie bedingen größere Arbeitsverluste als Klappenventile, da sie schwerer sind und die durchströmenden Gase zu mehrfachen Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen zwingen.

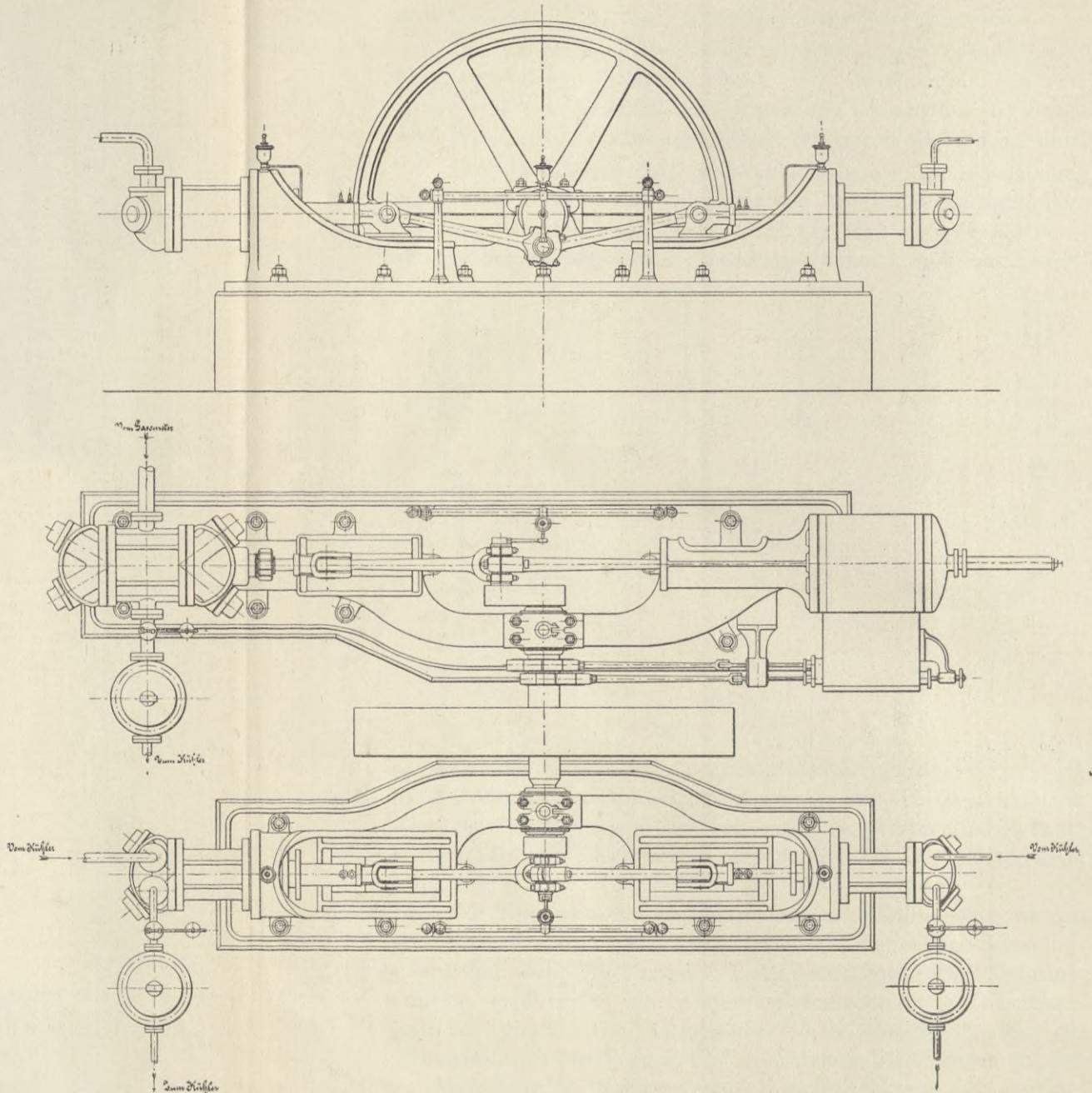


Fig. 9.

Bei mehrstufigen Kompressoren werden die Kolben der einzelnen Zylinder in der Regel von einer gemeinsamen Kurbelwelle angetrieben. Man unterscheidet bei zweistufigen Kompressoren drei Anordnungen nach Fig. 8:

- a) Doppelkompressor,
- b) Zwillingskompressor,
- c) Tandemkompressor.

Durch Kombination dieser Anordnungen ergeben sich die üblichen Bauarten für drei und mehr Druckstufen. Während für die in Fig. 20 und Fig. 29 beschriebenen Kompressoren für Ammoniak und Kohlensäure der Antrieb durch Transmission erfolgt, kann er auch durch direkte Kupplung mit der Dampfmaschine bewerkstelligt werden. Fig. 9 zeigt einen derartigen direkt mit dem Antriebsmotor, meist einer Dampfmaschine, gekuppelten Kompressor für 60 cbm Wasserstoff pro Stunde¹, wobei die Verdichtung in drei Stufen vorgenommen wird, während gleichzeitig auf der Kurbelwelle ein Schwungrad angeordnet ist. Zwischen jeder Kompressionsstufe ist ein besonderer Gaskühler in derselben Ausführung wie die bereits erwähnten Schlangenkühler eingeschaltet, in der Zeichnung jedoch nicht besonders aufgeführt. Für die Konstruktion der Kompressoren ist es ohne Belang, ob im Anschluß an die Verdichtung der Gase eine Kondensation im Kühler stattfindet. Wenn auch für die Mehrzahl der hier behandelten Gase eine Verflüssigung im Kompressionszylinder infolge der dort herrschenden hohen Temperatur ausgeschlossen ist, so ist doch die Kompressionsanordnung derart zu wählen, daß der Vorgang der Verflüssigung im Kondensator und nicht bereits im Zylinder erfolgt.

Einen fünfstufigen Kompressor mit Riemenantrieb und fünf einzelnen von einer gemeinschaftlichen Kurbelwelle aus angetriebenen Zylindern zeigt Fig. 10¹, wobei die Zylinder und Ventilgehäuse vollständig von Kühlwasser umspült sind; derselbe ist für Verdichtung von Wasserstoff oder Sauerstoff auf bis 200 Atm. ausgeführt worden.

Baustoff und Abdichtung der Kompressoren.

Die Wahl des Materials für die Kompressorzylinder und Kolben ist durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Gase bedingt. Während bei Ammoniakkom-

1) Bauart Sürther Maschinenfabrik.

pressoren sämtliche Teile aus Eisen bzw. Stahl bestehen müssen, da Kupfer und seine Legierungen von Ammoniak angegriffen werden, finden bei Schwefligsäure- und Kohlensäurekompressoren auch andere Metalle, z. B. Bronze, Verwendung. In physikalischer

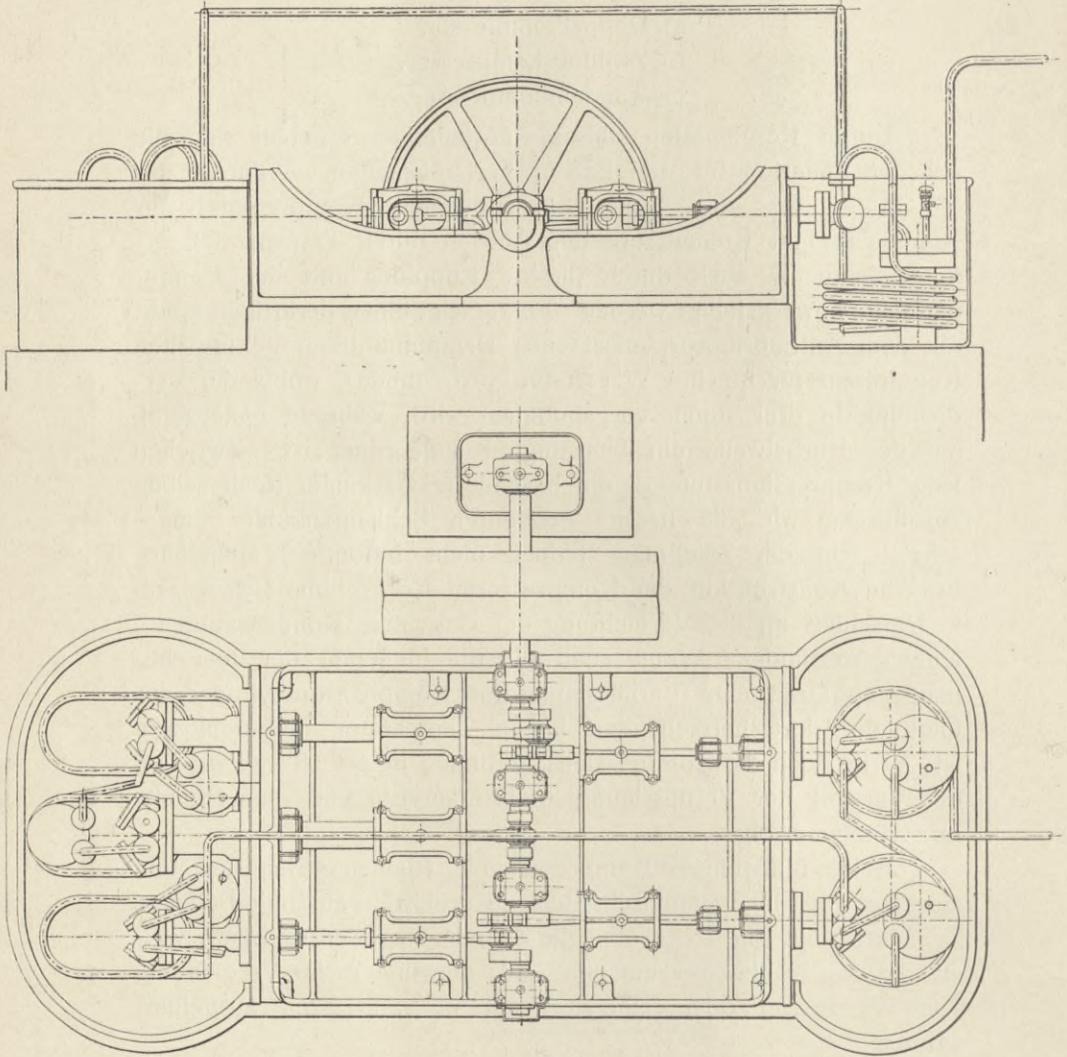


Fig. 10.

Hinsicht muß das Zylindermaterial genügende Festigkeit gegenüber den bei der Kompression auftretenden Drucken, eine gewisse Härte zur Vermeidung starker Abnutzung durch die Kolbenreibung und eine dichte Beschaffenheit besitzen, damit die hochgespannten Gase nicht durch Poren des Materials entweichen können. Man

fertigt daher die Zylinder und deren Deckel für schweflige Säure und Ammoniak aus Gußeisen, für Kohlensäure aus sehr feinkörnigem Gußeisen, Stahlguß oder, bei kleinen Kompressoren, auch aus Bronze an. Die Kolbenkörper werden aus demselben Material hergestellt, die Kolbenstangen meist aus Stahl. An Stelle der in der Regel aus weichem Gußeisen bestehenden Kolbenringe finden bei Kohlensäurekompressoren auch Lederstulpen vielfach Anwendung.

Die Verbindungsstellen der Zylinder mit den Deckeln werden durch eingelegte Ringe aus einem weichen Material abgedichtet. Als Dichtungsmaterial hat sich bei schwefliger Säure und Ammoniak Blei oder Gummi, bei Kohlensäure Blei oder Vulkanfiber bewährt.

Für die Verpackung der Stopfbüchse werden bei Schwefligsäure- und Ammoniakkompressoren leicht zusammengepreßte Ringe aus Baumwollzöpfen oder einem ähnlichen Material verwendet, während sich für Kohlensäure Gummiringe oder Lederstulpen besser eignen. In neuester Zeit finden auch metallische Packungen, deren Ringe aus einer weichen Legierung hergestellt sind, mehr und mehr Anwendung.

Schmierung und Ölabscheidung.

Die Kolben und Kolbenstangen müssen, um starke Abnutzung und größere Arbeitsverluste durch unmittelbare Reibung der metallischen Flächen zu vermeiden, mit einer geeigneten Flüssigkeit geschmiert werden. Zu diesem Zwecke wird bei Schwefligsäure- und Ammoniakkompressoren ein geeignetes mineralisches Öl, bei Kohlensäurekompressoren Glycerin durch die Stopfbüchse zugeführt. Bei Wasserstoffkompressoren erfolgt die Schmierung ebenfalls durch Öl. Hingegen dürfen Sauerstoffkompressoren, da fettige Schmiermittel sich in dem komprimierten Sauerstoff entzünden würden, nur mit Wasser oder stark verdünntem Glycerin geschmiert werden, wodurch ein starker Verschleiß dieser Kompressoren bedingt ist.

Um das im Kompressor zugeführte Schmiermittel wieder aus dem Gase zu entfernen, schaltet man in die Druckleitung zwischen Kompressor und Kondensator einen Ölabscheider ein, in welchem der Gasstrom eine Geschwindigkeits- und Richtungsänderung erleidet. Hierbei wird das mitgerissene Öl oder Glycerin infolge seines höheren spezifischen Gewichtes ausgeschieden und sammelt sich am Boden des Gefäßes an, von wo es abgelassen und nach erfolgter Reinigung wieder verwendet werden kann. Der Ölab-

scheider wird häufig in das Kondensatorgefäß eingebaut. Voraussetzung ist, daß das zur Verwendung kommende Öl durch die zu verdichtenden Gase weder angegriffen noch verseift wird und bei der im Kompressorzylinder auftretenden Temperatur sich nicht zersetzt, wodurch eine Verkohlung des Öles und hierdurch eine Verschmutzung der Ventile und des Zylinderinnern herbeigeführt würde.

Die Schwefligsäurekompressoren besitzen meist Kühlung der Kolbenstange und des Zylindermantels, wodurch sich an den Zylinderwandungen Teile flüssiger schwefliger Säure niederschlagen, so daß eine Ölschmierung überflüssig ist, doch beschränkt sich diese Beobachtung auf Schwefligsäurekompressoren.

Ausführung der Kondensatoren und Verbindungsleitungen.

Die Kondensatoren und Zwischenkühler bestehen in der Regel aus spiralförmig gewundenen Rohrschlangen, welche an den Enden durch Sammelstücke verbunden sind. Man verfertigt die Schlangen aus patentgeschweißten oder nahtlos gewalzten Eisenrohren, für schweflige Säure auch aus Kupferrohren. Die Gefäße der Tauchkondensatoren werden aus Eisenblech genietet und mit Rohrstutzen versehen, durch welche das Kühlwasser un-

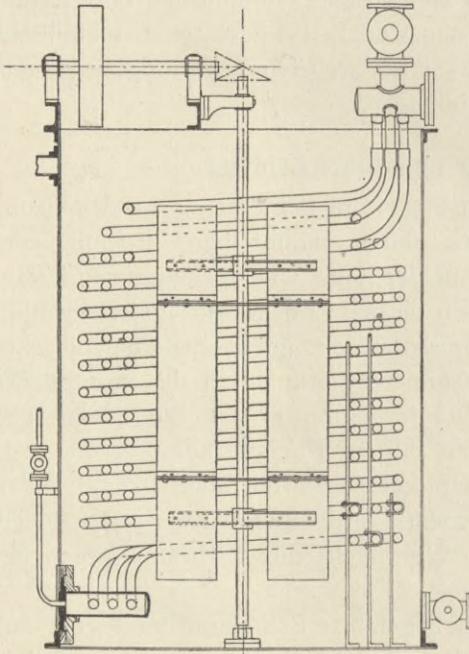


Fig. 11.

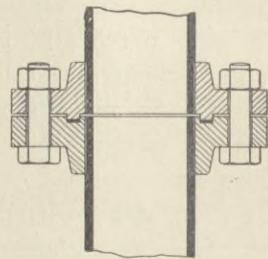


Fig. 12.

mittelbar über dem Boden des Gefäßes eintritt und am oberen Rande abfließt, so daß das zu kondensierende Gas und das Kühlwasser sich im Gegenstrom begegnen. Fig. 11 zeigt einen Tauchkondensator für schweflige Säure mit drei Spiralen und einem Rührwerk.

Die Verbindungsleitungen werden aus demselben Rohrmaterial hergestellt wie die Kondensatorschlangen; für besondere Formstücke, die Gehäuse der Absperrventile usw. wird wie für die Kompressorzylinder Gußeisen, Stahlguß oder Bronze verwendet. Die Rohrenden verbindet man durch aufgeschraubte und aufgelötete Flanschen, welche mit Nuten zur Aufnahme von Dichtungsringen versehen sind. Die Fig. 12 zeigt eine der gebräuchlichen Flanschenverbindungen für Ammoniakleitungen.

Kompressions-Kältemaschinen.

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Einrichtungen zur Kompression und Verflüssigung der Gase haben

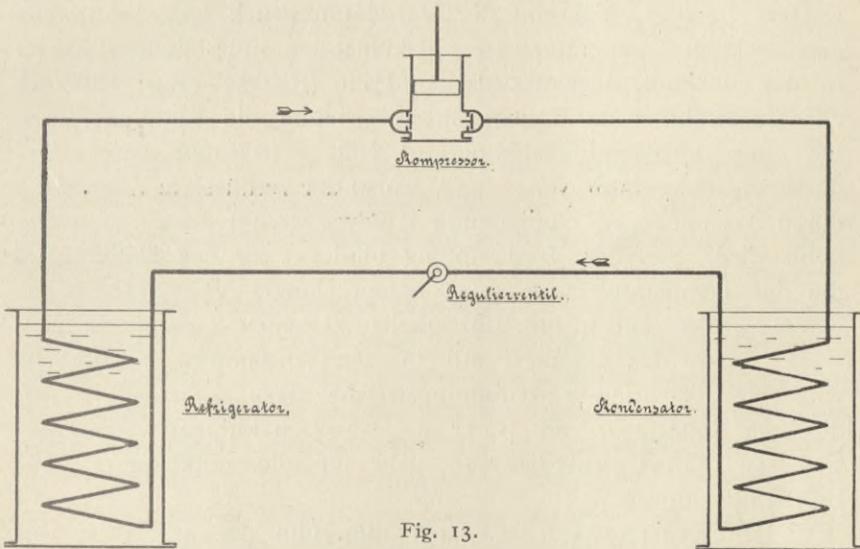


Fig. 13.

ein großes Anwendungsgebiet in der Kälte-Industrie gefunden. Die künstliche Kälteerzeugung geschieht heutzutage fast ausschließlich in Kompressions-Kältemaschinen, die in der Regel mit schwefliger Säure, Ammoniak oder Kohlensäure als Kälte-träger arbeiten. Eine solche Kältemaschine ist in Fig. 13 schematisch dargestellt; sie besteht im wesentlichen aus dem Kompressor, dem Kondensator und dem Refrigerator oder Verdampfer. Im Betriebe saugt der Kompressor aus den Rohrschlangen des Refrigerators, welche teilweise mit dem verflüssigten Kälte-träger gefüllt und in die zu kühlende Flüssigkeit eingetaucht sind, Dämpfe des Kälte-trägers an, wobei die zur Verdampfung nötige Wärme der umgebenden Flüssigkeit entzogen wird, und drückt die Dämpfe

in den Kondensator. In dem letzteren verflüssigen sich die komprimierten Gase unter Wärmeabgabe an das Kühlwasser und werden sodann in flüssigem Zustand dem Refrigerator zugeführt, um hier von neuem zu verdampfen und so in ununterbrochenem Kreislauf Wärme im Refrigerator aufzunehmen und im Kondensator wieder abzugeben. In die Flüssigkeitsleitung ist ein Drossel- oder Regulierventil eingeschaltet, durch welches die Menge des vom Kondensator zum Verdampfer strömenden Kälträgers derart geregelt werden kann, daß sie der vom Kompressor wieder angesaugten Gasmenge entspricht.

Druck und Temperatur im Kondensator sind, wie auf S. 20 ausgeführt wurde, durch die Temperatur des verfügbaren Kühlwassers bedingt, während der Verdampfendruck von der jeweils gewünschten Temperatur der zu kühlenden Flüssigkeit abhängt. In der Mehrzahl aller praktischen Fälle (Eiserzeugung, Kühlung von Lagerräumen für Lebensmittel) arbeiten die Kältemaschinen bei einer Verdampfungstemperatur von -10° und einer Verflüssigungstemperatur von $+25^{\circ}$, wobei der verflüssigte Kälträger durch das mit $+10^{\circ}$ zufließende Kühlwasser auf etwa 12° unterkühlt wird. Bei der Verdampfung bindet 1 kg des Kälträgers die der Temperatur von -10° entsprechende Verdampfungswärme. Da jedoch die Flüssigkeit mit einer Temperatur von $+12^{\circ}$ durch das Regulierventil in den Verdampfer eintritt, so wird ein Teil der Verdampfungswärme dazu verbraucht, den flüssigen Kälträger von $+12^{\circ}$ auf -10° zu kühlen. Dieser Betrag der Flüssigkeitswärme geht für die nutzbare Kälteleistung verloren.

Der Kraftbedarf läßt sich mit Hilfe der auf S. 21 gegebenen Tabelle I annähernd berechnen. Für eine Kältemaschine von 100000 Kalorien stündlicher Kälteleistung ergeben sich unter den obengenannten Annahmen die in der nebenstehenden Tabelle IV enthaltenen theoretischen Werte.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, kann die Kompression unter normalen Verhältnissen in einer einzigen Stufe erfolgen, da das Kompressionsverhältnis den auf S. 17 angegebenen Grenzwert nicht überschreitet. Die Kohlensäuremaschine arbeitet mit dem höchsten Druck, erfordert aber das geringste Ansaugvolumen, also auch die kleinsten Abmessungen für den Kompressor. Bezüglich der äußeren Dimensionen des Verdampfers und des Kondensators besteht, da die Kühlflächen für die drei Systeme annähernd gleich sind, kein wesentlicher Unterschied.

Tabelle IV.

Kälte­träger	SO ₂	NH ₃	CO ₂
Absoluter Verdampferdruck bei -10° in kg/qcm .	1,04	2,92	27,1
Absoluter Kondensatordruck bei $+25^{\circ}$ in kg/qcm	3,96	10,31	65,4
Verdampfungswärme bei -10° in Kalorien für 1 kg	93,44	322,3	61,47
Flüssigkeitswärme von $+12^{\circ}$ bis -10° in Kalorien für 1 kg	7,12	19,9	12,13
Kälteleistung in Kalorien für 1 kg	86,32	302,4	49,34
Für 100000 Kalorien Kälteleistung erforderliche Menge der Kälte­träger in kg für 1 Stunde	1158	331	2027
Entsprechendes Volumen bei -10° in cbm pro Stunde	381	143	29
Arbeitsverbrauch nach Tabelle I in mkg pro cbm	16300	43000	259000
Theoretischer Kraftbedarf des Kompressors in PS	23	23	28
Theoretische Kälteleistung in Kalorien pro Kompressor PS	4350	4350	3570

Bei der Wahl des Kältemaschinensystems sprechen verschiedene Umstände von Fall zu Fall mit.

Die Kohlensäuremaschine ist schon bei normalen Kühlwasserverhältnissen durch den höheren Kraftverbrauch im Nachteil. Bei Wassertemperaturen von annähernd 30° , wie sie in den Tropen vorkommen, sinkt ihre Leistung bis unter die Hälfte der normalen, da die Kohlensäure nicht bis unter ihre kritische Temperatur von 31° gekühlt werden kann und eine eigentliche Kondensation nicht mehr stattfindet. Sie ist aber den Kältemaschinen nach dem Schwefligsäure- und Ammoniaksystem überlegen, wenn es sich um Erzielung sehr tiefer Temperaturen (unter -30°) handelt, und versagt erst bei -60° , dem Erstarrungspunkt der Kohlensäure.

Die Ammoniakmaschinen verdanken ihre große Verbreitung der guten konstruktiven Ausbildung durch Professor Linde und namentlich der Tatsache, daß sie von der Mitte der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bis Anfang der neunziger Jahre als einzig wirklich brauchbare Kältemaschinen auf dem Markte waren. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sämtliche mit dem Kälte­träger in Berührung kommenden Teile, also auch die von Wasser umspülten Rohrschlangen des Verdampfers und des Kondensators, nur aus Eisen bestehen dürfen, also der Gefahr der Zerstörung durch Rost in hohem Maße ausgesetzt sind. Ferner gelangen Teile des für die Schmierung des Kompressorkolbens erforderlichen Bakuöles trotz umständlicher Ölabscheidevorrichtungen in die Rohrschlangen des Verdampfers und bewirken eine Verschmutzung des

Röhreninnern und damit einen allmählichen Rückgang der Leistung der Maschine.

In neuerer Zeit finden die Schwefligsäure-Kältemaschinen ihrer einfachen Bauart und Betriebsweise wegen mehr und mehr Anwendung. Da die Kompressorzylinder dieser Maschinen mit einem Kühlwassermantel versehen sind, so bildet sich während der Kompression an den Zylinderwänden ein Niederschlag von flüssiger schwefliger Säure, die ihrer schlüpfrigen Beschaffenheit wegen ein vorzügliches Schmiermittel bildet. Eine besondere Ölschmierung ist daher bei den Kompressoren dieses Systems nicht erforderlich; Ölabscheide-Vorrichtungen und Verunreinigungen des Innern der Rohre sind von vornherein vermieden, so daß eine stets gleichbleibende Kältewirkung erreicht wird. Einen weiteren Vorzug des Schwefligsäuresystems bildet die Möglichkeit, die Rohrschlangen der Apparate aus dem im Wasser widerstandsfähigsten Material, Kupfer, herzustellen. Ferner erlaubt der geringe Druck der schwefligen Säure die Anwendung besonders einfacher und leichter Ventilkonstruktionen.

Außer den genannten drei Kälteträgern sind auch Äther (Äthyläther und Methyläther), Chlormethyl und Chloräthyl für Kompressions-Kältemaschinen zur Verwendung gekommen; sie haben jedoch nicht annähernd dieselbe Bedeutung für die Kälteindustrie erlangt wie die verflüssigten Gase Ammoniak, Kohlensäure und schweflige Säure.

Kapitel III.

Konstantentabelle.

In der **Konstantentabelle** sind für die hier beschriebenen Gase die chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammengestellt. Diese tabellarische Übersicht bezweckt für die beim Arbeiten mit komprimierten und verflüssigten Gasen häufig benötigten Zahlenwerte Hilfszahlen zu geben, mit welchen in der Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Fälle als Mittelwert gerechnet werden kann, während für eingehendere Beschäftigung die Kenntnis der Originalarbeiten erforderlich ist. Ausführliche Angaben findet der sich praktisch damit Beschäftigende in den bekannten reichhaltigen „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von H. Landolt und R. Börnstein.¹

Die in den **Tabellen I bis VIII** gegebenen Zahlenwerte sind aus dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial zusammengestellt und auf die angegebenen Temperaturen berechnet. Der Füllungsgrad der Flaschen und die Inanspruchnahme der Flaschen auf Druck sind unter Benutzung der Originalarbeiten tabellarisch zusammengestellt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die so erhaltenen Werte sich auf die im Handel vorkommenden reinen verflüssigten Gase beziehen. Für die in der **Konstantentabelle** und in den **Tabellen I bis VIII** angegebenen Werte finden sich im Anschluß einige Erörterungen, aus welchen die Ableitung der angegebenen Werte und deren Bestimmung ersichtlich ist.

Konstanten von Gasen.

Ziffer IV. Dichte der Gase.

Die Dichte eines Gases ist die Zahl, welche angibt, wie viel mal schwerer ein Gas ist als das gleiche Volumen eines als Einheit

1) 3. Aufl. Berlin 1905.

Konstanten von Gasen.

Gas	I Formel	II Atom- gewicht O=16	III Moleku- lar- gewicht M	IV Dichte b. 0° 700 mm d Luft =1	V Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° 700 mm in G.	VI Tension in Atm. bei 15°	VII Dichte der ver- flüssigten Gase bei 15° H ₂ O bei 4°=1	VIII Siedepunkt bei 760 mm Hg Kp 0°C	IX Verdampfungswärme für 1 kg verflüssigtes Gas	X Spez. Wärme der verflüssigten Gase
Schwefl. Säure	SO ₂	—	64,06	2,2131	2,8611	2,721	1,33964 ⁸	— 10,081	0°	0°
Ammoniak . . .	NH ₃	—	17,03	0,5895	0,7621	7,14	0,6138 ⁸	— 38,51	+16°	0°
Chlor	Cl ₂	35,45	70,90	2,4494	3,1666	5,75 ²	1,4257 ³	— 33,61	+80°	0°
Kohlensäure . . .	CO ₂	—	44,00	1,5201	1,9652	5,2171	0,81324	— 78,21	0°	0°
Stickoxydul . . .	N ₂ O	—	44,02	1,5229	1,9688	49,771	0,8300 ⁸	— 87,91	0°	0°
Wasserstoff . . .	H ₂	1,008	2,02	0,06926	0,09004	—	—	— 252,5 ⁶	—	—
Sauerstoff	O ₂	16,00	32,00	1,1053	1,4292	—	—	— 182,5 ⁷	— 188°	—
										Alk

Gas	XI Spez. Wärme der Gase bei konst. Druck		XII Ausdehnungs- koeffi- zient d. ver- flüssigten Gase bei 15°		XIII Kritische Tempe- ratur t _k 0°C	XIV Krit. Druck p _k Atm.	XV Beobachter von XIII u. XIV	XVI Istlichkeit in Wasser bei 15° 1 Liter H ₂ O löst Liter Gas bei 15°	XVII Beobachter	XVIII 1 Liter verflüssigtes Gas von 0° entspricht Liter Gas in gasförmigem Zu- stand von 0°	XIX Am- tlicher Probe- druck der Behälter Atm.	XX Wider- holung d. Druck- probe verlangt in Jahren	XXI Vorge- schrieb. Gefäß- raum f. 1 kg ver- flüssigtes Gas in Liter	XXII Zusam- mendrück- barkeits- koeffizient des ver- flüssigten Gases bei 15°
	bezogen auf H ₂ O=1	Beob- achter												
Schwefl. Säure	16°—202°	0,15439	Regnault	0,00186	155,4	78,9	Sajot- schewsky	47,276	Schönfeld	501,6	12	2	0,8	0,000134
Ammoniak . . .	23°—100°	0,5202	Wiede- mann	0,00225	130,0	115,0	Dewar	802,4	Raoult	832,0	30	2	1,86	0,000130
Chlor	13°—202°	0,1241	Regnault	0,00205	146,0	93,5	Knietsch	2,635	Winkler	463,8	220	4	0,8	0,000160
Kohlensäure . . .	15°—100°	0,2025	„	0,01012	31,1	73,0	Andrews	1,019	Bohr u. Beck	462,4	190	4	1,34	0,000259
Stickoxydul . . .	16°—207°	0,2261	„	0,00852	35,4	75,0	Dewar	0,7377	Geffken	462,5	180	4	1,34	0,001593
Wasserstoff . . .	12°—198°	3,4090	„	„	— 234,5	20,0	Olszewski	0,01903	Timofiew	11106,0	— 250	4	—	—
Sauerstoff	13°—207°	0,2175	„	„	— 118,0	50,0	Wroblewski	0,03415	Winkler	699,7	— 250	4	—	—

1) Beobachter Regnault. 2) Beobachter Knietsch. 3) Beobachter Lange. 4) Beobachter Cailliet u. Mathias. 5) Beobachter Emmerling u. Lengyel (1869). 6) Beobachter Olszewski (A. Ph. 1895). 7) Beobachter Dewar (Ch. C. 1901).

gewählten Gases bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen. Man vergleicht die Gewichte gleich großer Gasvolumina stets bei 760 mm Hg und 0°. Als Einheitsgas wird in der Praxis stets Luft gewählt, 1 Liter = 1,29306 g. Manchmal wählt man auch Wasserstoff als Einheit oder auch Sauerstoff und setzt die Dichte des Sauerstoffs = 32.

Der Umstand, daß alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze folgen, veranlaßte Avogadro schon bei Beginn des 19. Jahrhunderts die Hypothese aufzustellen, daß unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen alle Gase in gleichen Volumina gleichviele Moleküle enthalten. Es verhalten sich daher die Molekulargewichte zweier Gase wie die Gewichte gleicher Volumina dieser Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen, d. h. wie die Dichten der Gase.

Nach Übereinkunft setzt man das Molekulargewicht des Sauerstoffs = 32. Die Dichte des Sauerstoffs in bezug auf Luft ist = 1,1053.

Es besteht also folgende Beziehung

$$M : 32 = d : 1,1053 \quad \text{oder}$$

$$d = \frac{1,1053}{32} \cdot M = \frac{M}{28,95},$$

wobei

M = Molekulargewicht,

d = Dichte des Gases.

Man findet also die theoretischen Werte der Dichte, indem man das Molekulargewicht des Gases durch 28,95 dividiert. Die experimentelle Bestimmung der Dichte eines Gases erfolgt entweder durch direkte Wägung oder durch Beobachtung der Ausströmungsgeschwindigkeit, mit denen Gase unter gleichem Druck aus enger Öffnung austreten nach Bunsen.

Ziffer V. Gewicht von 1 Liter Gas bei 760 mm Hg und 0° C.

Es sei das Molekulargewicht des Sauerstoffs = 32,

M Molekulargewicht des betreffenden Gases,

1,429 g das Litergewicht von Sauerstoff bei 760 mm und 0°,

x das Litergewicht des zu untersuchenden Gases,

so besteht nach der Avogadroschen Hypothese folgende Beziehung:

$$32 : M = 1,429 : x \quad \text{oder}$$

$$x = \frac{M \cdot 1,429}{32} = M \cdot 0,04465.$$

Das absolute Gewicht für 1 Liter eines Gases wird also gefunden durch Multiplikation des Molekulargewichts mit 0,04465 oder durch Multiplikation des Gewichts von 1 Liter Luft mit dem spezifischen Gewicht des Gases auf Luft bezogen.

Das Volumen, welches 1 Grammmolekul (Mol) in ccm einnimmt, heißt Molekularvolumen oder Molvolumen, es muß nach der Avogadroschen Hypothese für alle Gase gleich sein und ist = 22412 ccm bei 0° und 760 mm Hg; man erhält diese Zahl durch Division des Molekulargewichts durch das Litergewicht.

Das Grammvolumen oder spezifische Gasvolumen, d. h. das Volumen, welches 1 g des betreffenden Gases einnimmt in ccm, erhält man durch Division von 1000 durch das Litergewicht des Gases.

1 kg folgender Gase nimmt bei 0° + 760 mm Hg folgende Volumina ein:

Schweflige Säure	=	349,5	Liter,
Ammoniak	=	1312,2	„
Chlor	=	315,8	„
Kohlensäure	=	508,9	„
Stickoxydul	=	507,9	„
Sauerstoff	=	699,7	„
Wasserstoff	=	11106,0	„

Ziffer VIII. Siedepunkt der verflüssigten Gase.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit entspricht derjenigen Temperatur, bei welcher der Sättigungsdruck ihres Dampfes dem auf ihre Oberfläche ausgeübten Druck gleichkommt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Atmosphärendruck reduziert auf 760 mm Hg. Mit zunehmendem Drucke erhöht sich der Siedepunkt, da der Sättigungsdruck erst bei höherer Temperatur erreicht wird. Der Siedepunkt der hier beschriebenen Gase liegt bei Atmosphärendruck unterhalb 0°. Die Bestimmung des Siedepunktes erfolgt durch Ermittlung derjenigen Temperatur, bei welcher die Tension der gesättigten Dämpfe 760 mm Hg entspricht, wobei die aus dem Siedegefaß entweichenden Dämpfe in einer Vorlage durch Abkühlung kondensiert und wieder in das Siedegefaß zurückgeführt werden.

Bei der Entnahme verflüssigter Gase aus verschlossenen Behältern bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes bei Atmosphärendruck ist zu berücksichtigen, daß durch die plötzlich eintretende Druckverminderung ein Teil des verflüssigten Gases

verdampft und die zur Verdampfung nötige Wärme der Umgebung entzogen wird, wodurch eine erhebliche Unterkühlung des nicht verdampften Anteils stattfindet, welche, wie bei Kohlensäure, bis zur Erstarrung führen kann. Diesem Umstand ist bei der Ermittlung des Siedepunktes Rechnung zu tragen. Bei der Bestimmung desselben sind vor allen Dingen folgende Punkte zu beachten.

1. Ein gleichmäßiges Sieden wird veranlaßt, indem in den Boden des Siedegefäßes ein Platindraht eingeschmolzen wird.

2. Infolge des leicht eintretenden Siedeverzuges darf das Thermometer nicht in das verflüssigte Gas selbst, sondern nur in den Dampf desselben eintauchen. Der Siedeverzug erklärt sich dadurch, daß zum Sieden einer Flüssigkeit, d. h. zur Dampfbildung im Innern derselben, nicht nur die Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt notwendig ist, sondern es muß außerdem entweder die Flüssigkeit zerrissen oder von den Wänden des Siedegefäßes abgerissen werden. Der Siedeverzug hängt außer von der Beschaffenheit der Flüssigkeit auch von den Wandungen des Siedegefäßes ab, derselbe ist um so kleiner je weniger die Flüssigkeit an den Wandungen des Gefäßes haftet.

Eine von Regnault zur Bestimmung der Tension gesättigter Dämpfe benutzte Versuchsanordnung, welche gleichzeitig die Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit zu messen gestattet, ist in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. III, S. 358 beschrieben. Ferner beschreibt R. Knietsch¹ die zur Bestimmung des Siedepunktes von verflüssigtem Chlor angewandte Methode.

Ziffer IX. Verdampfungswärme.

Da die latente Verdampfungswärme gleich der Wärme ist, die bei der Kondensation der gleichen Gewichtsmenge Dampf zu Flüssigkeit frei wird, so kann die Verdampfungswärme gemessen werden, indem man die Temperaturerhöhung bestimmt, welche das Wasser einer Vorlage erfährt, wenn eine gemessene Dampfmenge in einem Schlangenrohr durch die Vorlage hindurchgeführt, sich in ihr kondensiert.

Bei niederen Temperaturen wurde von Regnault² die Flüssigkeit in einem Gefäß, welches in einem Kalorimeter stand, verdampft, die Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert und hierbei

1) Annal. der Chem. 259, S. 100.

2) Regnault, Mémoires de l'Académie, T. XXI. Graham-Ottos Chemie, Bd. I. I. 284.

aus der Temperaturerniedrigung des Kalorimeters die Verdampfungswärme berechnet.

Über die Verdampfungswärme der schwefligen Säure sind neuere Bestimmungsmethoden von Dr. Estreicher in der Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase¹ veröffentlicht; hierüber sei auf das Original verwiesen.

Derselbe schreibt: „Die Bestimmungsmethode bestand darin, daß man eine in der Flüssigkeit untergebrachte Platinspirale mittels eines elektrischen Stromes erwärmte, mittels eines Silbervoltameters die Elektrizitätsmenge maß, welche durch die Spirale in einem bestimmten Zeitabschnitt durchging und gleichzeitig die Spannung an den beiden Enden bestimmte; aus diesen Zahlen konnte die in der Spirale entwickelte Wärmemenge abgeleitet werden; diese Wärmemenge wurde zur Verdampfung eines Teiles des verflüssigten Gases verbraucht, und die verdampfte Menge konnte leicht aus dem Volumen des erhaltenen Gases berechnet werden.“ Da die in der Konstantentabelle angegebenen Werte sich nur auf eine bestimmte Temperaturangabe beschränken, und die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur abnimmt, sind hier die Verdampfungswärmen sowie die Flüssigkeitswärmen bei verschiedenen Temperaturen nach Lorenz², Neuere Kühlmaschinen 1901, S. 40 wiedergegeben.

Temperatur °C	Verdampfungswärme pro 1 kg in Kal.			Flüssigkeitswärme pro 1 kg in Kal.		
	NH ₃	CO ₂	SO ₂	NH ₃	CO ₂	SO ₂
— 20°	327,2	65,35	95,00	— 17,34	— 9,55	— 6,20
— 10°	322,3	61,47	93,44	— 8,83	— 5,00	— 3,16
0°	316,1	55,45	91,20	0	0	0
+ 10°	308,6	47,74	88,29	+ 9,17	+ 5,71	+ 3,28
+ 20°	299,9	36,93	84,70	+ 18,66	+ 12,82	+ 6,68
+ 30°	289,7	15,00	80,44	+ 28,49	+ 25,25	+ 10,19
+ 40°	278,0	—	75,50	+ 38,64	—	+ 13,82

Ziffer X. Spezifische Wärme der verflüssigten Gase.

Die gewöhnlichen Methoden (Mischungsmethoden, Bunsensches Kalorimeter) zur Bestimmung der spez. Wärme von Flüssigkeiten sind für verflüssigte Gase nicht anwendbar.

1) 8. Jahg. 1904, S. 17.

2) Mollier, Zeitschr. für die ges. Kälteindustrie 1895, S. 69. 91. Zeuners Thermodynamik Bd. II.

Eine Methode, die für verflüssigte Gase anwendbar ist, ist die galvanische¹: Man erwärmt zwei Flüssigkeitsmengen verschiedener Flüssigkeiten (wovon die spez. Wärme der einen Flüssigkeit bekannt sein muß) in gleichen Gefäßen durch denselben elektrischen Strom, welcher gleiche Widerstände aus Platindraht oder, falls die Flüssigkeit leitet, Glasspiralen mit Quecksilber durchfließt. Die Flüssigkeitsmengen werden zweckmäßig so gewählt, daß die zu erwartende Temperaturerhöhung ungefähr dieselbe ist.

Aus der Temperaturerhöhung unter Berücksichtigung der angewandten Gewichtsmenge läßt sich die spez. Wärme ableiten.

Ziffer XI. Spezifische Wärme der Gase bei konstantem Druck.

Die Zahlen der Rubrik XI. beziehen sich auf spez. Wärme bei konstantem Druck. Regnault² benutzte ein in einem Wasserbad stehendes Kalorimeter für seine Bestimmungen: Das auf t^0 erhitzte Gas durchströmt das Kalorimeter in entsprechend angeordneter spiralförmiger Bahn, so daß es sich dabei ganz auf die Temperatur des Kalorimeters t^1 abkühlt. Aus der beobachteten Temperaturerhöhung, welche eine bestimmte Gasmasse beim Durchstreichen durch das Kalorimeter, indem sie sich selbst von t auf t^1 abkühlte, hervorruft, läßt sich die spez. Wärme des betreffenden Gases berechnen. Um die Bedingung des konstanten Druckes einzuhalten, muß der Gaskanal so weit sein, daß der Druck beim Eintritt nur um ein geringes größer ist als beim Austritt.

Ziffer XIII. Kritische Temperatur (t_k).

Knietsch³ bediente sich zur Bestimmung der kritischen Temperatur (absoluten Siedepunktes) des flüssigen Chlors folgender Versuchsanordnung (Fig. 14).

Das Gefäß *A* von 8 mm Durchmesser wird zu $\frac{1}{8}$ mit reinem flüssigen Chlor gefüllt und derart mit einem Thermometer verbunden, daß das Quecksilbergefäß des Thermometers neben das flüssige Chlor zu liegen kommt, während der abzulesende Temperaturgrad des Thermometers, dessen Teilung erst bei 140^0 beginnt, sehr nahe an den zu beobachtenden Meniskus zu liegen kommt. Als Bad wurde Vaseline benutzt, das durch einen kräftigen Luftstrom

1) Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 7. Aufl. S. 113.

2) Regnault, Mémoires de l'Académie T. XXVI. Graham-Ottos Chem., I. I. 233.

3) Annal. der Chemie 259, S. 100.

in lebhafter Bewegung gehalten wurde. Die Erwärmung geschah sehr langsam, so daß sie jederzeit konstant gehalten werden konnte. Die Beobachtung geschieht am besten mit bloßem Auge (Beobachtung mit Fernrohr weniger vorzuziehen).

Beobachtung:

- 140° Entwicklung von Bläschen in der ganzen Flüssigkeit.
- 142° Meniskus gerade, scharfe Linie.
- 144° Verwischung der Begrenzungslinie.
- 145° Vorhandensein von Flüssigkeit nur noch durch intensivere Färbung zu erkennen.
- 146° Inhalt vollkommen homogen = kritische Temperatur.

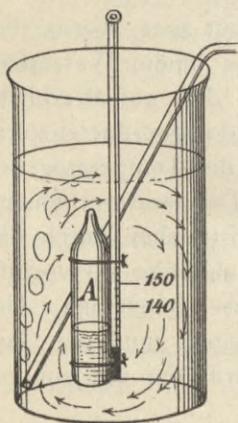


Fig. 14.

Beim Abkühlen tritt das Wiedererscheinen der Flüssigkeit stets unter 146° ein.

Ganz einfach und ungefährlich läßt sich die kritische Temperatur aller Flüssigkeiten bestimmen (falls sie nicht höher als 460° liegt = höchste Angabe des mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers), wenn man sich, wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes üblich, kapillarer Röhren bedient, wobei wieder dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur des Bades durch einen Luftstrom gleichmäßig gehalten wird.

Die kritische Temperatur ist ein scharfes Kriterium für die Reinheit einer Flüssigkeit, indem schon Verunreinigungen von 0,1 %

keine scharfe kritische Temperatur mehr beobachten lassen, worauf bereits von Knietsch hingewiesen wurde, welcher die Bestimmung des absoluten Siedepunktes zur Beurteilung der Reinheit von verflüssigten Gasen der Siedepunktsermittlung bei Atmosphärendruck vorzieht.

Ziffer XIV. Kritischer Druck (p_k).

Der kritische Druck, welcher dem Sättigungsdruck bei der kritischen Temperatur entspricht, kann nach einer der unter Bestimmung der Tension der verflüssigten Gase angegebenen Methoden bestimmt werden; am zweckmäßigsten mit dem Manometer nach dem Verfahren von Andrews, Pogg. Annal. Ergbd. V, 1871.

1) Graham. Ottos Chemie I. I. 297.

Tabelle I. Spezifisches Gewicht der verflüssigten Gase.

Temperatur °C	Schwefelige Säure SO ₂	Ammoniak NH ₃	Chlor Cl ₂	Kohlensäure CO ₂	Stickoxydul N ₂ O
— 50	1,5572	0,6954	1,5950	—	—
— 45	1,5452	0,6895	1,5829	—	—
— 40	1,5331	0,6835	1,5709	—	—
— 35	1,5211	0,6775	1,5589	—	—
— 30	1,5090	0,6715	1,5468	1,0312	—
— 25	1,4968	0,6654	1,5342	1,0203	—
— 20	1,4846	0,6593	1,5216	0,9996	0,9982
— 15	1,4724	0,6532	1,5088	0,9806	0,9707
— 10	1,4601	0,6469	1,4957	0,9620	0,9462
— 5	1,4476	0,6405	1,4823	0,9346	0,9274
0	1,4350	0,6341	1,4685	0,9088	0,9105
5	1,4223	0,6275	1,4545	0,8845	0,8850
10	1,4095	0,6207	1,4402	0,8544	0,8560
15	1,3964	0,6138	1,4257	0,8132	0,8300
20	1,3831	0,6067	1,4108	0,7633	0,7863
25	1,3695	0,5993	1,3955	0,6817	0,7425
30	1,3556	0,5918	1,3799	0,6000	0,6995
35	1,3411	0,5839	1,3640	—	0,6330
40	1,3264	0,5756	1,3477	—	—
45	1,3111	0,5671	1,3311	—	—
50	1,2957	0,5584	1,3141	—	—
55	1,2797	0,5494	1,2967	—	—
60	1,2633	0,5404	1,2789	—	—
65	1,2464	0,5310	1,2607	—	—
70	1,2289	0,5213	1,2421	—	—
75	1,2108	0,5111	1,2228	—	—
80	1,1920	0,5004	1,2028	—	—
85	1,1726	0,4892	1,1821	—	—
90	1,1524	0,4774	1,1602	—	—
95	1,1315	0,4652	1,1374	—	—
100	1,1100	0,4522	1,1134	—	—

Tabelle II. Tension der verflüssigten Gase in Atmosphären (absolut).

Temperatur °C	Schwefelige Säure SO ₂	Ammoniak NH ₃	Chlor Cl ₂	Kohlensäure CO ₂	Stickoxydul N ₂ O
— 50	—	—	0,46	—	—
— 45	—	—	0,59	—	—
— 40	0,21	—	0,74	—	—
— 35	0,29	—	0,93	—	—
— 30	0,39	1,14	1,20	—	—
— 25	0,49	1,45	1,50	17,12	20,65
— 20	0,63	1,82	1,84	19,93	23,14
— 15	0,80	2,24	2,23	23,14	25,90
— 10	1,00	2,82	2,93	26,76	28,96
— 5	1,25	3,45	3,14	30,87	32,34
0	1,53	4,19	3,66	35,40	36,08
5	1,87	5,04	4,25	40,47	40,21
10	2,26	6,02	4,95	46,05	44,76
15	2,72	7,14	5,75	52,17	49,77
20	3,24	8,41	6,62	58,84	55,30
25	3,84	9,84	7,63	66,07	61,37
30	4,52	11,45	8,75	73,84	68,04
35	5,28	13,25	9,95	82,17	75,35
40	6,15	15,26	11,50	91,03	83,37
45	7,11	17,48	—	100,41	—
50	8,19	19,95	14,70	—	—
55	9,38	22,60	—	—	—
60	10,69	25,63	18,60	—	—
65	12,11	28,90	—	—	—
70	14,31	32,47	23,00	—	—
75	—	36,35	—	—	—
80	18,09	40,59	28,40	—	—
85	—	45,17	—	—	—
90	22,47	50,14	34,50	—	—
95	—	55,52	—	—	—
100	27,82	61,32	41,70	—	—

Tab. III. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase.

Temperatur ° C	Schweflige Säure SO ₂	Ammoniak NH ₃	Chlor Cl ₂	Kohlensäure CO ₂	Stickoxydul N ₂ O
— 50	—	—	—	—	—
— 45	0,00156	0,00171	0,00151	—	—
— 40	0,00157	0,00174	0,00153	—	—
— 35	0,00158	0,00177	0,00155	—	—
— 30	0,00160	0,00180	0,00158	—	—
— 25	0,00162	0,00182	0,00162	0,00214	—
— 20	0,00164	0,00185	0,00165	0,00400	—
— 15	0,00166	0,00189	0,00169	0,00388	0,00566
— 10	0,60169	0,00194	0,00175	0,00386	0,00518
— 5	0,00172	0,00198	0,00181	0,00586	0,00406
0	0,00175	0,00204	0,00187	0,00568	0,00372
5	0,00178	0,00210	0,00192	0,00550	0,00576
10	0,00182	0,00217	0,00199	0,00704	0,00678
15	0,00186	0,00225	0,00205	0,01012	0,00852
20	0,00192	0,00234	0,00212	0,01308	0,01112
25	0,00198	0,00245	0,00219	0,02394	0,01180
30	0,00206	0,00257	0,00226	0,02724	0,01506
35	0,00215	0,00271	0,00234	—	0,01817
40	0,00223	0,00285	0,00242	—	—
45	0,00231	0,00299	0,00250	—	—
50	0,00240	0,00313	0,00259	—	—
55	0,00250	0,00326	0,00268	—	—
60	0,00261	0,00338	0,00278	—	—
65	0,00272	0,00353	0,00289	—	—
70	0,00285	0,00380	0,00301	—	—
75	0,00300	0,00399	0,00314	—	—
80	0,00315	0,00428	0,00333	—	—
85	0,00330	0,00458	0,00351	—	—
90	0,00350	0,00491	0,00376	—	—
95	0,00370	0,00527	0,00402	—	—
100	0,00390	0,00572	0,00430	—	—

Tabelle IV. Drucksteigerung eines mit verflüssigtem Gas vollkommen angefüllten Behälters in Atm. bei einer Temperaturerhöhung um 1° C.

Temperatur ° C	Schweflige Säure SO ₂	Ammoniak NH ₃	Chlor Cl ₂	Kohlensäure CO ₂	Stickoxydul N ₂ O
— 5	—	—	—	8,5	—
0	14,8	18,4	14,5	7,8	8,00
5	14,6	18,1	14,0	7,1	7,45
10	14,3	17,8	13,5	6,4	6,90
15	14,0	17,5	13,0	5,7	6,35
20	13,7	17,2	12,5	5,0	5,80
25	13,4	16,9	12,0	4,3	5,25
30	13,1	16,6	11,5	3,9	4,70
35	12,8	16,2	11,0	3,2	2,80
40	12,5	15,8	10,5	—	—
45	12,2	15,3	10,1	—	—
50	11,9	14,7	9,7	—	—
55	11,6	14,1	9,3	—	—
60	11,3	13,5	8,9	—	—
65	11,0	12,8	8,5	—	—
70	10,7	12,1	8,1	—	—
75	10,2	11,3	7,8	—	—
80	9,8	10,5	7,5	—	—
85	9,2	9,6	7,2	—	—
90	8,7	8,7	6,9	—	—
95	8,1	7,8	6,6	—	—
100	7,5	6,8	6,3	—	—

Tabelle V. Mittlerer Zusammendrückbarkeitskoeffizient der verflüssigten Gase.

Temperatur °C	Schweflige Säure SO ₂	Ammoniak NH ₃	Chlor Cl ₂	Kohlensäure CO ₂	Stickoxydul N ₂ O
0	0,000118	0,000111	0,000130	0,000824	0,000523
5	0,000123	0,000117	0,000139	0,000946	0,000870
10	0,000128	0,000123	0,000149	0,001333	0,001132
15	0,000134	0,000130	0,000160	0,002259	0,001593
20	0,000141	0,000138	0,000172	0,003564	0,002396
25	0,009149	0,000148	0,000186	0,008400	0,002965
30	0,000158	0,000158	0,000200	0,011592	0,004564
35	0,000171	0,000172	0,000216	—	0,014303
40	0,000181	0,000185	0,000237	—	—
45	0,000193	0,000201	0,000255	—	—
50	0,000205	0,000220	0,000276	—	—
55	0,000219	0,000240	0,000301	—	—
60	0,000237	0,000262	0,000327	—	—
65	0,000258	0,000292	0,000357	—	—
70	0,000276	0,000333	0,000391	—	—
75	0,000306	0,000380	0,000430	—	—
80	0,000342	0,000441	0,000481	—	—
85	0,000379	0,000526	0,000532	—	—
90	0,000423	0,000638	0,000603	—	—
95	0,000487	0,000787	0,000684	—	—
100	0,000557	0,000964	0,000771	—	—

$$\text{Zusammendrückbarkeitskoeffizient} = \frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{absolute Druckzunahme}}$$

Absolute Druckzunahme = beobachtete Druckzunahme — Zunahme der Tension.

Tabelle VI. Füllungsgrad.

Bezeichnung derjenigen Temperatur, bei welcher die Flasche bei vorschriftsmäßiger Füllung mit Flüssigkeit angefüllt ist und Angabe des bei dieser Temperatur herrschenden Überdrucks.

	Probedruck Atm.	Für 1 kg vorgeschriebener Fassungsraum in Liter	Normalfüllung			5 ⁰ / ₀ Überfüllung			10 ⁰ / ₀ Überfüllung		
			Temperatur °C	Überdruck Atm.	% des Probedrucks	Temperatur °C	Überdruck Atm.	% des Probedrucks	Temperatur °C	Überdruck Atm.	% des Probedrucks
Schwefl. Säure	12	0,8	64,6	11,02	91,8	45,3	6,17	51,4	23,2	2,52	21,0
Ammoniak . . .	30	1,86	62,8	26,55	88,5	47,1	17,51	58,4	30,6	10,67	35,6
Chlor	22	0,8	68,8	21,47	97,6	51,1	14,13	64,2	31,9	8,21	37,3
Kohlensäure	190	1,34	21,2	59,58	31,4	18,1	55,30	29,1	14,2	50,19	26,4
Stickoxydul . .	180	1,34	24,9	60,25	33,5	20,5	54,94	30,5	16,1	49,88	27,7

	Der Probedruck		wird erreicht bei einer Temperatur		
	von Atm.		von °C		
			Normalfüllung	5 ⁰ / ₀ Überfüllung	10 ⁰ / ₀ Überfüllung
Schweflige Säure . . .	12		64,7	45,8	23,9
Ammoniak	30		63,1	47,9	31,8
Chlor	22		68,9	51,9	33,1
Kohlensäure	190		52,0	48,7	46,0
Stickoxydul	180		52,3	45,7	40,7

Tabelle VII. Normalfüllung.

Verhältnis des Raumes, den das verflüssigte Gas einnimmt, zum Gesamtraum der Flasche in Volumprozenten.

Temperatur ° C	Schweflige Säure	Ammoniak	Chlor	Kohlen- säure	Stickoxydul
— 30	82,8 %	80,0 %	80,8 %	71,4 %	—
— 25	83,5	80,8	81,5	72,0	—
— 20	84,2	81,5	82,2	73,2	74,8 %
— 15	84,8	82,3	82,8	74,6	76,9
— 10	85,6	83,1	83,6	75,9	78,9
— 5	86,3	83,9	84,3	77,9	80,5
0	87,1	84,7	85,1	80,0	82,0
5	87,8	85,6	85,8	82,1	84,3
10	88,6	86,5	86,8	85,0	87,2
15	89,5	87,5	87,7	89,8	89,9
20	90,3	88,5	88,6	97,0	94,9
25	91,2	89,5	89,6	100,0:21,2 ⁰	100,0:24,9 ⁰
30	92,1	90,6	90,6	—	—
35	93,1	91,8	91,6	—	—
40	94,1	93,1	92,8	—	—
45	95,3	94,8	93,9	—	—
50	96,5	96,3	95,1	—	—
55	97,7	97,9	96,4	—	—
60	99,0	99,5	97,8	—	—
65	100,0:64,6 ⁰	100,0:62,8 ⁰	99,2	—	—
70	—	—	100,0:68,8 ⁰	—	—

Tabelle VIIa. Normalfüllung.

Verhältnis des Raumes, den das Gas einnimmt, zum Gesamtraume der Flasche in Volumprozenten.

Temperatur ° C	Schweflige Säure	Ammoniak	Chlor	Kohlen- säure	Stickoxydul
— 30	17,2 %	20,0 %	19,2 %	28,6 %	—
— 25	16,5	19,2	18,5	28,0	—
— 20	15,8	18,5	17,8	26,8	25,2 %
— 15	15,2	17,7	17,2	25,4	23,1
— 10	14,4	16,9	16,4	24,1	21,1
— 5	13,7	16,1	15,7	22,1	19,5
0	12,9	15,3	14,9	20,0	18,0
5	12,2	14,4	14,2	17,9	15,7
10	11,4	13,5	13,2	15,0	12,8
15	10,5	12,5	12,3	10,2	10,1
20	9,7	11,5	11,4	3,0	5,1
25	8,8	10,5	10,7	0,0:21,2 ⁰	0,0:24,9 ⁰
30	7,9	9,4	9,4	—	—
35	6,9	8,2	8,4	—	—
40	5,9	6,9	7,2	—	—
45	4,7	5,2	6,1	—	—
50	3,5	3,7	4,9	—	—
55	2,3	2,1	3,6	—	—
60	1,0	0,5	2,2	—	—
65	0,0:64,6 ⁰	0,0:62,8 ⁰	0,8	—	—
70	—	—	0,0:68,8 ⁰	—	—

Tabelle VIIb.

Verhältnis des Raumes, den das verflüssigte Gas einnimmt, zum Gesamtraume der Flasche in Volumprozenten.

5% Überfüllung.

Temperatur °C	Schweflige Säure	Ammoniak	Chlor	Kohlen- säure	Stickoxydul
— 30	87,0 ⁰ / ₀	84,1 ⁰ / ₀	84,9 ⁰ / ₀	76,0 ⁰ / ₀	—
— 20	88,4	85,6	86,2	78,4	78,5 ⁰ / ₀
— 10	89,9	87,3	87,7	81,5	82,8
0	91,5	89,0	89,4	86,2	86,1
10	93,1	90,9	91,1	91,7	91,5
20	94,9	93,0	93,0	100,0:18,1 ⁰	99,7
30	96,9	95,4	95,1	—	100,0:20,5 ⁰
40	98,9	98,1	97,4	—	—
50	100,0:45,3 ⁰	100,0:47,1 ⁰	99,5	—	—
60	—	—	100,0:51,1 ⁰	—	—
70	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—
100	— /	—	—	—	—

10% Überfüllung.

Temperatur °C	Schweflige Säure	Ammoniak	Chlor	Kohlen- säure	Stickoxydul
— 30	91,1 ⁰ / ₀	88,1 ⁰ / ₀	88,9 ⁰ / ₀	79,6 ⁰ / ₀	—
— 20	92,6	89,7	90,3	82,1	82,2 ⁰ / ₀
— 10	94,2	91,4	91,9	85,3	86,8
0	96,0	93,3	93,6	90,3	90,2
10	97,6	95,3	95,5	96,1	95,9
20	99,4	97,5	97,5	100,0:14,2 ⁰	100,0:16,1 ₀
30	100,0:23,2 ⁰	99,9	99,6	—	—
40	—	100,0:30,6 ⁰	100,0:32,1 ⁰	—	—
50	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—

Tabelle VIII. Verhältnis des Drucks, der in den Flaschen herrscht, zum Probedruck in Prozenten.

Temperatur oC	Schweflige Säure			Ammoniak			Chlor			Kohlensäure			Stickoxydul		
	Normal- füllung	5 ⁰ / ₀ Über- füllung	10 ⁰ / ₀ Über- füllung	Normal- füllung	5 ⁰ / ₀ Über- füllung	10 ⁰ / ₀ Über- füllung	Normal- füllung	5 ⁰ / ₀ Über- füllung	10 ⁰ / ₀ Über- füllung	Normal- füllung	5 ⁰ / ₀ Über- füllung	10 ⁰ / ₀ Über- füllung	Normal- füllung	5 ⁰ / ₀ Über- füllung	10 ⁰ / ₀ Über- füllung
0	4,4	4,4	4,4	10,6	10,6	10,6	12,1	12,1	12,1	18,1	18,1	18,1	19,5	19,5	19,5
+ 5	7,3	7,3	7,3	13,5	13,5	13,5	14,8	14,8	14,8	20,8	20,8	20,8	21,8	21,8	21,8
10	10,5	10,5	10,5	16,7	16,7	16,7	18,0	18,0	18,0	23,7	23,7	23,7	24,3	24,3	24,3
15	14,3	14,3	14,3	20,5	20,5	20,5	21,6	21,6	21,6	26,9	26,9	28,8	27,1	27,1	27,1
20	18,7	18,7	18,7	24,7	24,7	24,7	25,5	25,5	25,5	30,4	34,4	39,8	30,2	30,2	37,3
25	23,7	23,7	100 ⁰ / ₀ b. 23,9 ⁰	29,5	29,5	29,5	30,1	30,1	30,1	40,7	40,6	52,1	33,8	41,6	50,1
30	29,3	29,3	—	34,8	34,8	34,8	35,2	35,2	35,2	51,4	57,4	62,8	43,8	54,7	66,2
35	35,7	35,7	—	40,8	40,8	100 ⁰ / ₀ b. 31,8 ⁰	40,7	40,7	100 ⁰ / ₀ b. 33,1 ⁰	60,8	66,8	72,2	56,8	69,7	82,3
40	42,9	42,9	—	47,5	47,5	—	47,7	47,7	—	72,2	78,8	84,6	69,3	84,0	97,8
45	50,9	50,9	—	54,9	54,9	—	—	—	—	83,7	90,9	97,4	81,8	98,0	100 ⁰ / ₀ b. 40,7 ⁰
50	59,9	100 ⁰ / ₀ b. 45,8 ⁰	—	63,2	100 ⁰ / ₀ b. 47,9 ⁰	—	62,3	62,3	—	95,3	100 ⁰ / ₀ b. 48,7 ⁰	100 ⁰ / ₀ b. 40,0 ⁰	94,3	100 ⁰ / ₀ b. 45,7 ⁰	—
55	69,8	—	—	72,2	—	—	—	—	—	100 ⁰ / ₀ b. 51,9 ⁰	—	—	—	—	—
60	80,8	—	—	82,1	—	—	80,0	—	—	—	—	—	—	—	—
65	100 ⁰ / ₀ b. 64,7 ⁰	—	—	100 ⁰ / ₀ b. 63,1 ⁰	—	—	100 ⁰ / ₀ b. 68,9 ⁰	—	—	—	—	—	—	—	—

8
4

Tabelle I. Spezifisches Gewicht der verflüssigten Gase.

Spezifisches Gewicht. Unter dem spezifischen Gewicht versteht man das absolute Gewicht der Volumeinheit, bezw. das Verhältnis des Gewichtes der Flüssigkeit zu dem eines gleichen Volumens Wasser von 4⁰.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von verflüssigten Gasen gibt Lange¹ eine allgemein anwendbare Methode an. Füllt man einen mit Manometer versehenen Behälter mit verflüssigtem Gas in dem Maße, daß noch ein Gasraum vorhanden ist, und erwärmt den Behälter dann in einem Wasserbade, so wird infolge der Ausdehnung des verflüssigten Gases ein Punkt eintreten, bei welchem der ganze Behälter mit verflüssigtem Gas angefüllt ist. Entsprechend der geringen Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten wird bei diesem Punkte eine schnelle Drucksteigerung eintreten, welche am Manometer außerordentlich scharf beobachtet werden kann. Bestimmt man die zugehörige Temperatur und wägt den Behälter, so sind, da der Fassungsraum des Behälters leicht zu ermitteln ist, alle für die Berechnung des spezifischen Gewichtes notwendigen Daten gegeben. Ausführlich ist diese Methode bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der schwefligen Säure S. 76 wiedergegeben, während Knietsch² ebenfalls eine einfache Methode der Ermittlung des spezifischen Gewichtes für flüssiges Chlor zur Anwendung bringt, indem er das Volumen ermittelt, welches eine bekannte Gewichtsmenge verflüssigtes Chlor bei verschiedenen Temperaturen einnimmt.

Tabelle II. Tension der verflüssigten Gase.

Ist ein geschlossenes Gefäß teilweise mit verflüssigtem Gas gefüllt, so wird immer der ganze, von der Flüssigkeit frei bleibende Raum mit Dampf von einem bestimmten Druck und einer bestimmten Dichte erfüllt, welche man bei konstanter Temperatur in keiner Weise steigern kann. Solcher Dampf, der den größten Druck ausübt, welchen er, ohne kondensiert zu werden, erträgt, heißt gesättigter Dampf. Sein Druck heißt Sättigungsdruck oder Tension. Die Tension wächst mit steigender Temperatur und ist von der Art des verflüssigten Gases abhängig.

1) Chem. Ind. 1898, 193.

2) Annal. d. Chem. 259, 117.

Die Bestimmung der Tension für verflüssigtes Chlor wurde ebenfalls von Knietsch ausgeführt.¹ Die dort angegebenen Methoden können für alle verflüssigten Gase Anwendung finden.

Bestimmung der Tension unterhalb des Siedepunktes.

Die für Chlor benutzte Anordnung ist folgende: Kölbchen *a* (Fig. 15) wird zur Hälfte mit flüssigem Chlor gefüllt und durch Erwärmen alle Luft verdrängt. An das Kölbchen schließt sich ein Manometerrohr, das in Quecksilber taucht. Im Manometerrohr wird das Quecksilber durch eine Schicht konzentrierter Schwefelsäure vor der Wirkung des Chlors geschützt. Ist der Apparat vollkommen von Luft befreit, so taucht man das Kölbchen in das abgekühlte Bad *B*. Nun wird die Höhe der Flüssigkeitssäule im Manometer gemessen und die konzentrierte Schwefel-

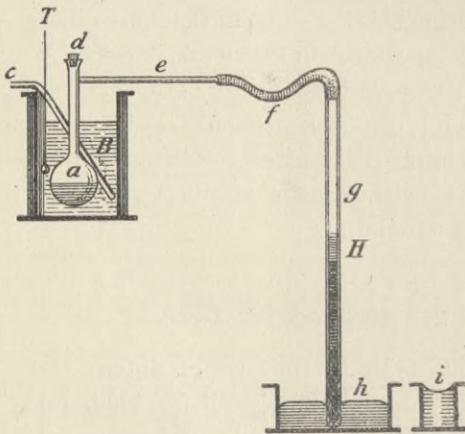


Fig. 15.

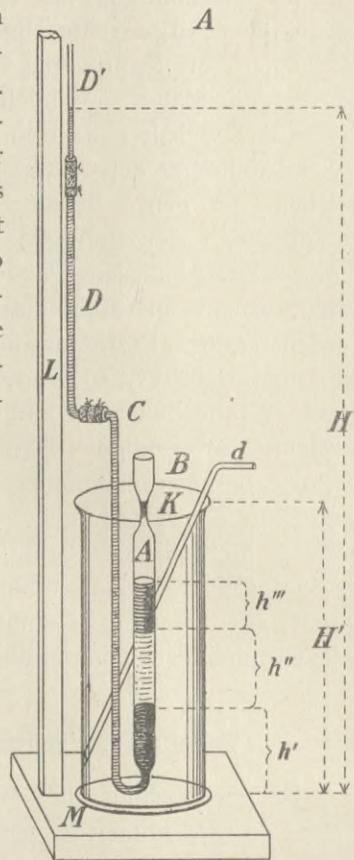


Fig. 16.

säure auf Quecksilber reduziert. Da die Tension einer Substanz immer der niedrigsten Temperatur entspricht, welche an irgend einer Stelle des Gefäßes herrscht, so braucht nur die Temperatur des Bades gemessen zu werden. 760 mm minus Höhe der Quecksilbersäule ist dann die Tension des verflüssigten Gases bei der Temperatur des Bades.

1) Annal. d. Chem. 259, 101.

Für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes bediente sich Knietsch des in Fig. 16 wiedergegebenen Apparates. Gefäß *A* wurde zunächst mit einer Quantität Quecksilber gefüllt, das Quecksilber mit einer Schicht von Schwefelsäure übergossen, hierauf der übrige Raum luftfrei mit flüssigem Chlor gefüllt und bei *K* zugeschmolzen. An das Gefäß *A* schließt sich ein Manometer von 8 m Höhe an. Das Gefäß *A* wird sodann im Bade erwärmt und durch Nachgießen von Quecksilber in die Manometerröhre dafür Sorge getragen, daß das Quecksilber nie aus Gefäß *A* verdrängt wird. Aus der Höhe der Quecksilbersäule im Manometer kann dann nach Anbringung der nötigen Korrekturen (Reduktion der Hg-Längen auf 0°) direkt die Tension des verflüssigten Gases bei der Temperatur des Bades berechnet werden.

Für Temperaturen von 40°—100° bestimmte Knietsch die Tension mit einem Stahlrohrmanometer unter Berücksichtigung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln (als Sperrflüssigkeit Toluol und konzentrierte Schwefelsäure, ferner jeglicher Vermeidung von Luft im Apparat).

Tabelle III. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase.

Unter dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten α , einer Flüssigkeit zwischen 0° und t° , versteht man den t . Teil der Ausdehnung der Volumeinheit von 0° auf t° . Sind demnach v_0 und v die Volumina des verflüssigten Gases bei 0° und t° , so ist

$$\alpha = \frac{v - v_0}{v_0 \cdot t}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich der mittlere Ausdehnungskoeffizient aus den spezifischen Gewichten bei den entsprechenden Temperaturen berechnen. Setzt man in obige Gleichung nicht ein beliebiges Volumen, sondern das spezifische Volumen, d. h. das Volumen der Masseneinheit ein und berücksichtigt, daß das spezifische Volumen der reziproke Wert des spezifischen Gewichts ist, so ergibt sich:

$$\alpha = \frac{s_0 - s}{s \cdot t},$$

wobei s_0 = spezifisches Gewicht bei 0°
 und s = „ „ „ „ t° .

Nach dieser Formel sind die Ausdehnungskoeffizienten der Tabelle III, S. 44 berechnet.

Die Ausdehnungskoeffizienten der verflüssigten Gase steigen mit zunehmender Temperatur und werden schließlich größer als die der Gase, bei Kohlensäure und Stickoxydul ist dies schon unterhalb 0° der Fall.

Der Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase erreicht den der zugehörigen Gase

für SO_2	bei etwa	95° ,
„ Cl_2	„ „	90° ,
„ NH_3	„ „	65° .

Tabelle IV. Drucksteigerung eines mit verflüssigtem Gas vollkommen angefüllten Behälters in Atm., bei einer Temperaturerhöhung um 1°C .

Wie schon bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der verflüssigten Gase erwähnt wurde, tritt, sobald ein Behälter mit verflüssigtem Gas vollständig angefüllt ist, bei weiterer Erwärmung eine schnelle Drucksteigerung ein. Diese Drucksteigerung hat Lange¹ für die verschiedenen verflüssigten Gase bestimmt.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

Die Behälter wurden etwas über den Punkt der vollständigen Füllung mit Flüssigkeit erwärmt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis der Druck sich nicht mehr änderte, dann wurde der gefüllte Behälter ganz allmählich weiter erwärmt in der Weise, daß bei den beobachteten Temperaturen die Drucksteigerung stets beendet erschien. Aus der beobachteten Druckzunahme wurden die in Tabelle IV, S. 44 von 5 zu 5^o zusammengestellten Werte für die Temperaturen von 0° bis 100° berechnet.

Tabelle V. Mittlerer Zusammendrückbarkeitskoeffizient der verflüssigten Gase.

Wird eine Flüssigkeit durch eine Druckzunahme zusammengedrückt, so nennt man das Verhältnis von

$$\frac{\text{Dichtigkeitszunahme}}{\text{Ursprüngliche Dichte}} = \text{Kompression.}$$

Unter Zusammendrückbarkeit versteht man das Verhältnis von Kompression zur Drucksteigerung.

1) Zeitschrift für angew. Chemie. 1899, 302; 1900, 684; 1903, 515. Chem. Ind. 1898, 191. 197.

$$\begin{aligned} \text{Zusammendrückbarkeit} &= \frac{\text{Kompression}}{\text{Drucksteigerung}} \\ &= \frac{\text{Dichtigkeitszunahme}}{\text{Ursprüngliche Dichte} \times \text{Drucksteigerung}}. \end{aligned}$$

Nun ist Dichtigkeitszunahme = $s_0 - s$,

Ursprüngliche Dichte = s_0 ,

also $\frac{\text{Dichtigkeitszunahme}}{\text{Ursprüngliche Dichte}} = \text{Ausdehnungskoeffizient}$,

daher Zusammendrückbarkeitskoeffizient = $\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{Drucksteigerung}}$.

Berechnung der Zusammendrückbarkeitskoeffizienten.

Die Zusammendrückbarkeitskoeffizienten der Tabelle V, S. 45 sind also erhalten worden durch Division der durchschnittlichen Drucksteigerung in den vorher bestimmten Ausdehnungskoeffizienten für die Beobachtungstemperatur.

Bei der Drucksteigerung braucht die Ausdehnung des Gefäßes nicht berücksichtigt zu werden, da ihr Wert zu gering ist, um das Resultat beeinflussen zu können. Hingegen ist zu beachten, daß durch die erhöhte Temperatur auch der Anfangsdruck des gesättigten Gases höher geworden ist, daß man also diese Erhöhung berechnen und von der beobachteten Drucksteigerung abziehen muß (man erhält so die absolute Druckzunahme) und dann erst durch Division der so erhaltenen Zahl in den vorher bestimmten Ausdehnungskoeffizienten den Zusammendrückbarkeitskoeffizienten für die Beobachtungstemperatur bestimmen kann.

Der Zusammendrückbarkeitskoeffizient ist daher

$$= \frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{beob. Drucksteigerung} - \text{Zunahme der Tension bei der Beobachtungstemperatur}}.$$

Die von Lange¹ festgestellten Zusammendrückbarkeitskoeffizienten betragen für:

Temp. °	SO ₂	Temp. °	NH ₃	Temp. °	Cl ₂
14,4	0,000132	14,6	0,000130	—	—
—	—	36,8	0,000183	35,4	0,000225
66,8	0,000271	65,7	0,000317	64,9	0,000366
90,0	0,000467	—	—	91,4	0,000637

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 13, 685.

Tabelle VI. Füllungsgrade.

In den Transportgefäßen für verflüssigte Gase herrscht, solange sie nicht ganz mit Flüssigkeit gefüllt sind, sondern noch ein Gasraum vorhanden ist, ein Überdruck, der gleich der Tension der Flüssigkeit zur betreffenden Temperatur minus dem äußeren Luftdruck ist. Mit steigender Temperatur dehnt sich die Flüssigkeit aus, und der Druck steigt in demselben Maße wie die Tension des verflüssigten Gases. Es wird nun ein Punkt erreicht werden, bei dem der ganze Behälter mit verflüssigtem Gas gefüllt ist. Von diesem Punkte an wird schon eine geringe Temperaturerhöhung, der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten entsprechend, eine schnelle Drucksteigerung hervorrufen, so daß, wenn dieser Punkt einmal erreicht ist, eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden genügt, um den zulässigen Druck, welcher durch den Prüfungsdruck der Behälter gegeben ist, zu überschreiten.

Nach den Bestimmungen des Reichseisenbahnamtes sind für 1 kg verflüssigtes Gas folgende Fassungsräume vorgeschrieben:

Schweflige Säure	= 0,8 l,
Ammoniak	= 1,86 l,
Chlor	= 0,8 l,
Kohlensäure	= 1,34 l,
Stickoxydul	= 1,34 l,

Durch Berechnung aus den spezifischen Gewichten und der Tension der verflüssigten Gase geht hervor, daß der Punkt, wo die Behälter bei den oben vorgeschriebenen Fassungsräumen ganz mit verflüssigtem Gas angefüllt sind, bei folgenden Temperaturen erreicht wird:¹

	$\frac{\%}{\text{des}}$
	$^{\circ}\text{C}$ Probedruckes
für schweflige Säure bei	64,6 = 91,8,
„ Ammoniak	„ 62,8 = 88,5,
„ Chlor	„ 68,8 = 97,6,
„ Kohlensäure	„ 21,2 = 31,4,
„ Stickoxydul	„ 24,9 = 33,5,

Die zugehörigen Prozentzahlen geben gleichzeitig die Inanspruchnahme der Behälter bei dieser Temperatur im Verhältnis

1) Lange, Chem. Indust. 1898, 197, NH₃, 1900, 530, CO₂. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 275, 300, SO₂; 1900, 13, 683, Chlor; Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase, 1903, 16, 511.

zum Probedruck an. Die Temperaturen, bei denen der zulässige Druck für schweflige Säure, Ammoniak und Chlor erreicht wird, liegen ziemlich nahe 63° und 70°. Für den Probedruck der Flaschen ist der höchste Arbeitsdruck zugrunde gelegt. Unter dem höchsten Arbeitsdruck versteht man denjenigen Druck, der sich für eine Temperatur von 40° bei einer Überfüllung des Behälters von 5% aus der erlaubten Maximalfüllung berechnet. Für verflüssigte Gase, welche einen geringeren Arbeitsdruck als 15 Atmosphären zeigen, wird der doppelte höchste Arbeitsdruck als Probedruck betrachtet, während für Gase mit einem höheren Arbeitsdruck als 15 Atmosphären der berechnete Arbeitsdruck zuzüglich 15 Atmosphären als Probedruck in Anwendung gebracht wird. Diese Ableitung muß naturgemäß in bezug auf die Frage, bei welcher Temperatur der in der Flasche herrschende Druck den Probedruck erreicht, eine Übereinstimmung innerhalb weniger Grade ergeben. In der Tat ist auch, wie sich aus Tabelle VIII, S. 48 ergibt, der Probedruck erreicht

	Normalfüllung	5% Überfüllung	10% Überfüllung
für schweflige Säure bei	64,7°	45,8°	23,9°
„ Ammoniak	„ 63,1°	47,9°	31,8°
„ Chlor	„ 68,9°	51,9°	33,1°
„ Kohlensäure	„ 52,0°	48,7°	46,0°
„ Stickoxydul	„ 52,3°	45,7°	40,7°

Die Temperaturen, bei welchen die Behälter, die nach bahnamtlicher Vorschrift gefüllt sind, vollständig mit verflüssigtem Gas angefüllt sind, lassen sich auf Grund folgender Überlegung berechnen.

Z. B. für Ammoniak.¹ Enthält ein Behälter auf 1,86 l Fassungsraum 1 kg verflüssigtes Ammoniak, so würde verflüssigtes Ammoniak vom spez. Gewicht $\frac{1}{1,86} = 0,5376$ den Behälter ganz füllen. Dieses spez. Gewicht erreicht das Ammoniak bei 62,2°, also würde der Behälter bei 62,2° vollständig mit verflüssigtem Gas gefüllt sein. Durch diese Temperaturerhöhung auf 62,2° dehnt sich aber der Behälter aus, so daß der Fassungsraum von 1,86 l zu 1,8654 l wird.² In Wirklichkeit wird also verflüssigtes Ammoniak vom

1) Lange, Chem. Ind. 1898, 197.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 275. Die Ausdehnung des Behälters durch Druck und Temperaturzunahme berechnet sich nach der Formel $v = [1 + k(t + D)] \times \text{Fassungsraum}$. k = Ausdehnungskoeffizient des Eisens, D beobachteter Überdruck, t = beobachtete Temperatur — 15.

spez. Gewicht $\frac{1}{1,8654} = 0,5346$ den Behälter ganz füllen, dieses spez. Gewicht besitzt aber das verflüssigte Ammoniak bei $62,8^{\circ}$. Auf diese Weise sind die Temperaturen, bei welchen die Behälter ganz mit verflüssigtem Gas gefüllt sind, für die anderen Gase berechnet worden (Tabelle VI, S. 45). Bei 5 bzw. 10 % Überfüllung ist die Berechnung genau dieselbe, nur hat man anstatt

zu setzen. $\frac{1}{1,86} : \frac{1,05}{1,86}$ bzw. $\frac{1,10}{1,86}$

Die Behälter für verdichtete Gase müssen mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Füllungsdruck einer Druckprobe unterworfen werden, für H_2 und O_2 ist als höchster Füllungsdruck 200 Atmosphären zulässig.

Tabelle VII. Verhältnis des Raumes, den das verflüssigte Gas einnimmt, zum Gesamtraum der Flasche in Volumprozenten.

Um die Verteilung von verflüssigtem Gas und Gasraum in den Behältern zu berechnen, muß man das Gewicht des verflüssigten Gases bei den verschiedenen Temperaturen kennen. Dasselbe ist:

$$G_1 = \frac{G v_2 - V}{v_2 - v_1},$$

worin G = Füllung, d. h. Gewicht der in den Behälter eingefüllten Menge,
 V = Volumen des Behälters,
 v_1 und v_2 = spez. Volumen von Flüssigkeit und Gas bei den betreffenden Temperaturen.

Nach dieser Formel hat Lange¹ die Verteilung von verflüssigtem Gas und Gas in den Behältern bei den verschiedenen Temperaturen für schweflige Säure, Ammoniak und Kohlensäure berechnet.

Bei 5 bzw. 10 % Überfüllung sind in obige Gleichung die entsprechenden Werte von G und V einzusetzen, also z. B. für Kohlensäure anstatt

$$\frac{10 v_2 - 13,4}{v_2 - v_1} : \frac{10,5 v_2 - 13,4}{v_2 - v_1} \text{ bzw. } \frac{11,0 v_2 - 13,4}{v_2 - v_1}.$$

Bei Chlor und Stickoxydul fehlen die Angaben für das spez. Volumen der Gase beim Sättigungsdruck. Die Zahlen für Chlor sind unter Benutzung der festgestellten Drucke nach dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze berechnet worden.²

1) Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 16, 511.
 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 16, 513.

Die Werte für Stickoxydul sind von Lange festgestellt und von Rasch¹ ausführlich erläutert.

Das Verhältnis des Raumes, den das Gas einnimmt, zum Raume des verflüssigten Gases ist naturgemäß das Reziproke vom obigen, bezw. die Zahlen ergänzen sich prozentual ausgedrückt zu 100.

Tabelle VIII. Verhältnis des Drucks, der in den Flaschen herrscht, zum Probedruck in Prozenten.

Zur Festsetzung des Drucks kommen, solange noch ein Gasraum neben der Flüssigkeit in den Behältern vorhanden ist, nur die Zahlen der Tension, wie sie in Tabelle II, S. 43 zusammengestellt sind, in Betracht. Da für unsere Zwecke nur der Überdruck in den Behältern in Betracht kommt, die Tensionen der Tabelle II aber absolute Werte sind, so ist von den Zahlen der Tabelle II eine Atmosphäre (nämlich der äußere Luftdruck) zu subtrahieren.

Von dem Punkte, wo die Behälter ganz mit Flüssigkeit angefüllt sind, steigert sich der Druck nach den Zahlen der Tabelle IV, S. 44. Aus den Werten dieser beiden Tabellen sind die Drucke in den Behältern bei den verschiedenen Temperaturen berechnet und in Prozenten des Probedrucks tabellarisch zusammengestellt.

Bei den Überfüllungen 5 und 10 % sind die Werte unterhalb der Temperaturen, wo die Behälter ganz mit verflüssigtem Gas angefüllt sind, dieselben wie bei Normalfüllungen. Bei Überfüllungen ist naturgemäß der Punkt, bei welchem die Flasche vollkommen mit Flüssigkeit angefüllt ist, entsprechend dem Grade der Überfüllung bei einer niedrigeren Temperatur erreicht als bei Normalfüllung, und der Probedruck wird um so eher erreicht, je größer der Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase ist.

1) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase. 7. Jahrg., 1904, 157.

Kapitel IV.

Fabrikationsbeschreibungen.

Die Überführung der Gase in den flüssigen Zustand erfolgt im allgemeinen durch die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Arbeitsvorgänge nach einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte, wobei jedoch den chemisch-physikalischen Eigenschaften des betreffenden Gases Rechnung getragen werden muß. Der Verflüssigung geht meist eine Reindarstellung des Gases voran, bezw. die Abscheidung des Gases aus den zur Verfügung stehenden Rohstoffen, diese erfolgt dagegen nach den für die einzelnen Gase verschiedenartigen Arbeitsmethoden. Eine Beschreibung dieser meist auf chemischen Umsetzungen beruhenden Vorgänge, sowie eine kurze Wiedergabe der charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Gase erfolgt in dem sich anschließenden Kapitel insoweit, als es für das betreffende Gas besonders kennzeichnend ist, und sein Verhalten nicht ohne weiteres aus den allgemeinen Eigenschaften der Gase abgeleitet werden kann.

Schweflige Säure SO_2 .

Unter schwefliger Säure verstehen wir die wasserfreie, in den flüssigen Zustand übergeführte, unter gewöhnlichem Druck gasförmige schweflige Säure, das Schwefeldioxyd SO_2 , welches beim Verbrennen von Schwefel oder beim Abrösten von Schwefelkiesen entsteht. Die auf diese Weise erhaltenen schwefligsäurehaltigen Rohgase, wie sie in großem Maßstabe bei der Verhüttung der Eisenkiese entstehen und meist auf Schwefelsäure verarbeitet werden, sind durch den Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft zu verdünnt, um daraus etwa durch Kompression oder Abkühlung direkt schweflige Säure in flüssiger Form abzuschcheiden. Es ist daher erforderlich, aus diesen etwa 7 Vol.-Proz. SO_2 enthaltenden Röstgasen die SO_2 von den Fremdgasen zu trennen, was am zweckmäßigsten durch Bindung der gasförmigen SO_2 an

Wasser geschieht. Aus dieser wässrigen Lösung wird das gasförmige SO_2 in konzentrierter Form durch Erhitzen mit Wasserdampf wieder abgeschieden und die so erhaltenen reinen SO_2 -Gase durch Kompression und Abkühlung zur Flüssigkeit verdichtet.

Eine ausführliche Beschreibung zur Darstellung der schwefligen Säure findet sich in der Monographie von A. Harpf, „Flüssiges Schwefeldioxyd“¹, sowie in Lunges Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1903, 327, wo auch die gebräuchlicheren Bauarten der Öfen zur Abröstung der Schwefelerze eingehend beschrieben sind, weshalb wir uns in der Folge in erster Linie darauf beschränken, eine der zur Abscheidung der schwefligen Säure aus den Rohgasen gebräuchlichen Arbeitsmethoden einer Betrachtung zu unterziehen. Da die hierfür üblichen Anordnungen alle dasselbe Endziel verfolgen, ohne an eine bestimmte Ausführung gebunden zu sein, so sei diese Absorption später näher beschrieben.

Die Anwendung der wasserfreien flüssigen schwefligen Säure an Stelle der durch Verbrennen von Schwefel erhaltenen Gase gestattet, das Gas in hochkonzentrierter Form, ohne jegliche Beimischung anderer Gase, durch einfaches Vergasen vielseitig zur Anwendung zu bringen oder die schweflige Säure unmittelbar als Kälteflüssigkeit in Eismaschinen zur Kälteerzeugung zu verwenden.

Für die technische Herstellung der SO_2 können die älteren Verfahren der Behandlung von Schwefelsäure mit Holzkohle in der Wärme, weil zu teuer, nicht in Betracht kommen, hierzu kann nur die Abscheidung der SO_2 aus den Röstgasen zu einem Erfolg führen. In Wirklichkeit haben auch die ursprünglichen Gründe des heutigen Verfahrens nicht in einer Ausnutzung der beim Waschen der Röstgase erhaltenen Lösungen zur Gewinnung von flüssiger schwefliger Säure beruht, sondern in erster Linie eine Beseitigung der lästigen, früher in die Atmosphäre entweichenden, Röstgase und Wiederverwendung derselben für die Schwefelsäurefabrikation bezweckt.

Während jetzt allgemein durch Einführung verbesserter Ofenkonstruktionen die Röstgase unmittelbar zur Schwefelsäurefabrikation nutzbringend verwendet werden, wurden früher vielfach Gase mit kaum 1 bis 2 % SO_2 erhalten, die zur Verarbeitung auf Schwefelsäure zu verdünnt waren. Die Beseitigung und Verwertung dieser Abgase führte zur Gewinnung der in den Röstgasen enthaltenen

1) Flüssiges Schwefeldioxyd, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Verlag Enke, Stuttgart 1900.

SO₂ durch Absorption der sauren Gase in Wasser und darauf folgende Wiederabscheidung als konzentrierte SO₂-Gase zur Verarbeitung auf Schwefelsäure. Es hat sich jedoch sowohl für die Gewinnung der SO₂, als auch für die Beseitigung der Röstgase praktisch erwiesen, in erster Linie auf eine möglichst hohe Konzentration der beim Abrösten der Erze entstehenden SO₂-Gase hinzuarbeiten, um den Säuregehalt derselben möglichst vollkommen an Wasser binden zu können und hierdurch wieder eine reichere wässrige Lösung von Schwefeldioxyd zu erhalten.

In dieser Absicht begegneten sich die Bestrebungen zur Einführung verbesserter Ofenkonstruktionen, sowie die Bemühungen von Hänisch und Schröder zur Beseitigung der Röstgase und Gewinnung der in den Gasen enthaltenen SO₂ in Form hochkonzentrierter schwefliger Säure zur Darstellung reiner Schwefelsäure oder der Gewinnung reiner SO₂-Gase zur Darstellung von wasserfreier flüssiger SO₂. Nach dem Prinzip des Verfahrens von Hänisch und Schröder wird auch heute noch die in den Handel kommende SO₂ im großen dargestellt; eine Beschreibung desselben ist in den D. R. P. 26181, 27581, 36721, 52025, sowie in der „Chemischen Industrie“ 1884, S. 117 veröffentlicht.¹ Die in der Folge beschriebenen Arbeitsverfahren sind diesen Mitteilungen, sowie einer Broschüre von Schröder² entnommen, außerdem durch Mitteilungen von Rabe ergänzt.

Die von Schröder zu den patentierten Verfahren gegebenen Erläuterungen seien hier wörtlich wiedergegeben.

„Die Verfahren beruhen in ihrem gemeinsamen Teil auf der Absorption der schwefligen Säure der Röstgase mittels kalten Wassers und auf der Wiederaustreibung der absorbierten schwefligen Säure als reines Gas aus dem Absorptionswasser durch Erhitzen desselben auf Siedetemperatur.

Die in früherer Zeit von anderer Seite in gleicher Richtung angestellten Versuche waren aufgegeben worden, weil es damals nicht gelang, die Röstgase mittels Wassers in genügender Weise zu entsäuern. Auch schienen die erzielten SO₂-Lösungen einen zu geringen SO₂-Gehalt zu besitzen, um noch in lohnender Weise weiter verarbeitet werden zu können. Mit welcher geringen Absorptionsfähigkeit man hier zu rechnen hat, ergibt sich aus dem

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 448. Dammers Technologie I, 1895, S. 110.

2) Die wasserfreie flüssige schweflige Säure und ihre Verwendung in der Industrie, Dr. Schröder, Oberhausen 1893.

Henry-Daltonschen Gasabsorptionsgesetz für Gasgemische, welches für schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur zwar nicht mehr vollkommen, aber doch noch ziemlich annähernd gültig ist. Danach entspricht die Absorptionsfähigkeit des Wassers dem Partialdruck der schwefligen Säure in Gasgemischen, d. h. sie wächst und fällt im gleichen Verhältnis mit den Volumprozenten.

Aus reiner 100prozentiger schwefliger Säure nimmt nun Wasser bei 10^0 etwa 15 Gewichtsprocente oder 150 kg in 1 cbm auf; demnach aus 1prozentigen Gasen nur den 100. Teil oder 1,5 kg auf 1 cbm. Die gewöhnlichen Röstgase von durchschnittlich 6 Vol.-Proz. SO_2 ergeben daher Absorptionswasser von annähernd $6 \times 1,5 = 9$ kg SO_2 -Gehalt auf 1 cbm.

Dieser durchschnittlich zu erzielende SO_2 -Gehalt des Wassers würde einen Betrieb nicht lohnend gestalten können, wenn man die schweflige Säure durch direktes Erwärmen des Wassers mittels Kohle oder Dampf wieder abtreiben wollte. Durch das Verfahren von Hänisch und Schröder werden nun diese Absorptionswasser mit geringem SO_2 -Gehalt in der Weise verarbeitet, daß die Wärme der am Ende des Prozesses erhaltenen 100^0 heißen entsäuerten Wasser immer wieder zum größten Teil regeneriert wird, indem dieselbe in geeigneten Apparaten nach dem Prinzip des Gegenstroms auf das im kontinuierlichen Betriebe stetig nachströmende kalte säurehaltige Wasser wieder übertragen wird.“

Während nach den ersten Patentbeschreibungen die Vorwärmung der zu entsäuernenden Lauge gleichzeitig durch die Wärme der Röstgase vorgenommen wird, scheint bei den späteren Ausführungen in erster Linie auf ökonomischen Wärmeaustausch der zur Erwärmung der sauren Laugen verbrauchten Wärmemengen durch die von neuem anzuwärmenden Laugen Rücksicht genommen zu sein.

Der Gang des Verfahrens ist nach Schröder folgender:

„Die aus den Öfen kommenden Röstgase gelangen, nachdem sie in langen Kanälen nach Möglichkeit gekühlt sind, in den Absorptionsturm, steigen von unten nach oben und werden durch einen ihnen stetig entgegenkommenden Wasserregen von der schwefligen Säure befreit. Die Entsäuerung der 6prozentigen Röstgase auf 0,1 % Gehalt und darunter läßt sich ohne Schwierigkeit erreichen. Die fast SO_2 -freien Endgase werden durch Essenzug abgeführt. Das etwa 9 kg SO_2 im Kubikmeter enthaltende kalte Absorptionswasser gelangt nun aus dem Turm im gleichmäßigen ununterbrochenen Strome in einen aus Blei konstruierten

Wärmeüberträger, in welchem es in dünnen, durch Bleiplatten völlig voneinander getrennten Schichten dem am Ende des Prozesses erhaltenen 100° heißen entsäuerten Wasser entgegengeführt wird. Hierbei wird das kalte Wasser, welches beim Verlassen des Turmes etwa eine Temperatur von 20° hat, auf 85 bis 90° vorgewärmt, während die Wärme des entsäuerten Wassers in gleichem Maßstabe vermindert wird. Dieses letztere gelangt demnach in erheblich abgekühltem Zustande zum Abfluß. Das auf 85 bis 90° vorgewärmte SO_2 -haltige Wasser hat erst bei dieser Temperatur einen kleinen Teil der schwefligen Säure in Gasform abgegeben und muß, um vollständig von derselben befreit zu werden, durch Einblasen von Dampf auf 100° weiter erwärmt werden. Hierbei gibt es die in ihm enthaltene schweflige Säure in Gasform fast vollständig ab und gelangt nun, wie oben beschrieben, in den Plattenapparat, um auch seine Wärme zum größeren Teil wieder an das stetig nachströmende kalte saure Wasser zu übertragen. Die aus dem Wasser ausgetriebene, mit heißen Wasserdämpfen gemischte reine gasförmige schweflige Säure wird zum Zwecke der Kondensation der ersteren in Röhrenapparaten gekühlt, hierauf getrocknet und gelangt dann zur Weiterverarbeitung.“

Eine Anlage zur Gewinnung von schwefliger Säure ist in Fig. 17 wiedergegeben; diese zerfällt in drei räumlich sich aneinander schließende Teile:

1. Verbrennung der Eisenkiese im Ofen und darauffolgende Abkühlung und Reinigung der SO_2 -haltigen Röstgase.
2. Absorption der SO_2 aus den Röstgasen durch Waschen mit Wasser und Abkochen der hierbei erhaltenen wässerigen SO_2 -Lösung durch Wasserdampf.
3. Trocknen und Reinigen des reinen SO_2 -Gases und Verflüssigung durch Kompressionsmaschinen.

Im Ofen *A*, welcher nach Art der in der Schwefelsäureindustrie üblichen ausgeführt ist, werden die schwefelhaltigen Erze abgeröstet; der hier abgebildete Ofen entspricht dem in Lunges Handbuch der Schwefelsäurefabrikation¹ beschriebenen Ofen, doch können auch mechanische Öfen, welche sich wegen der automatischen Beschickung und der hierdurch bedingten gleichmäßigen Zusammensetzung der Röstgase besonders bewährt haben, zur Anwendung kommen. Bei Verwendung mechanischer Öfen ist jedoch die Staubbildung vermehrt, weshalb die Gase vor der Absorption

1) 1903, Bd. 1, 289.

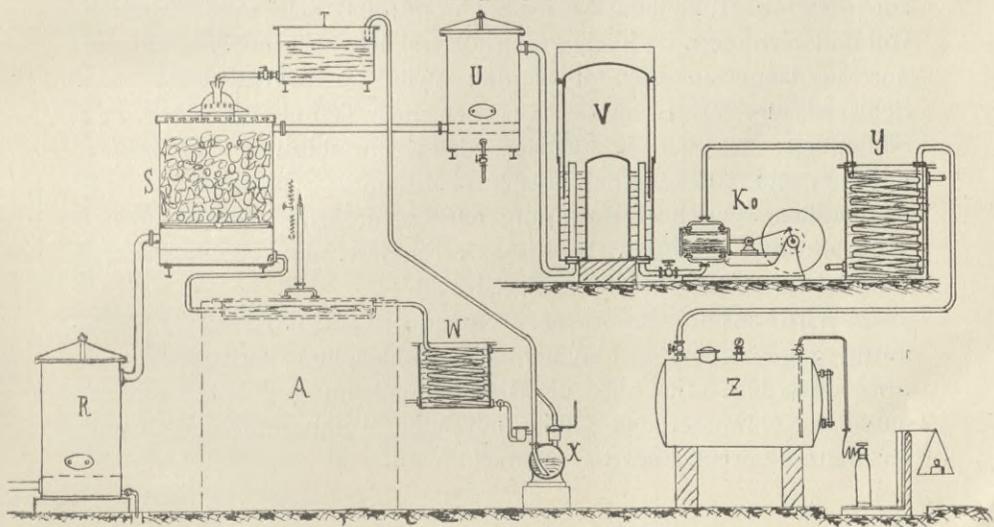
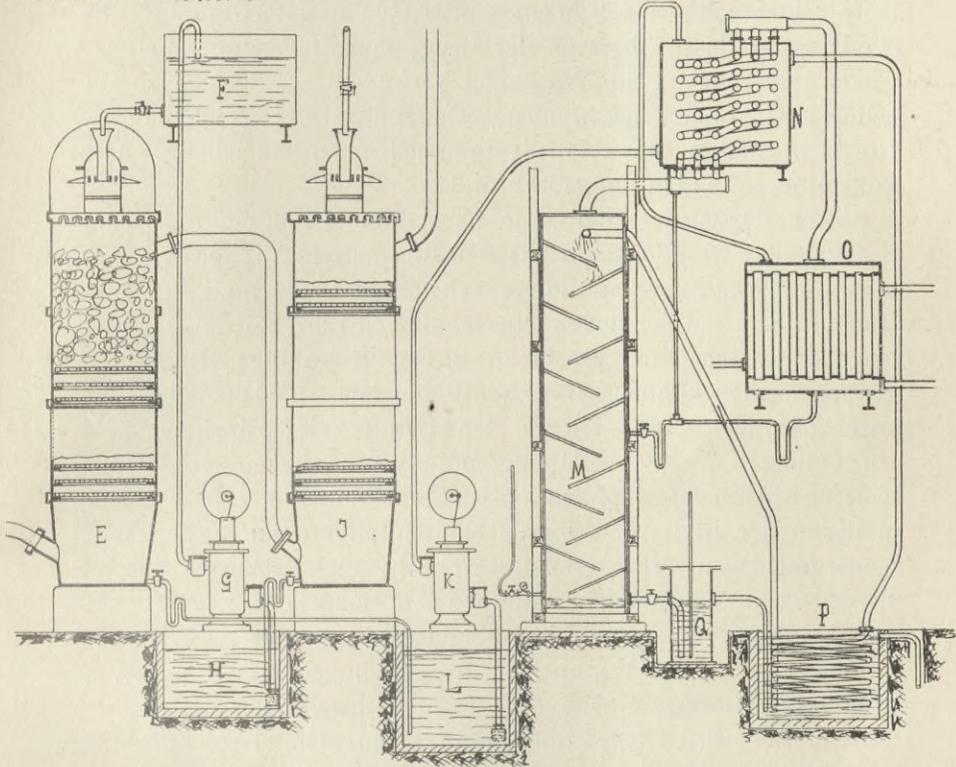
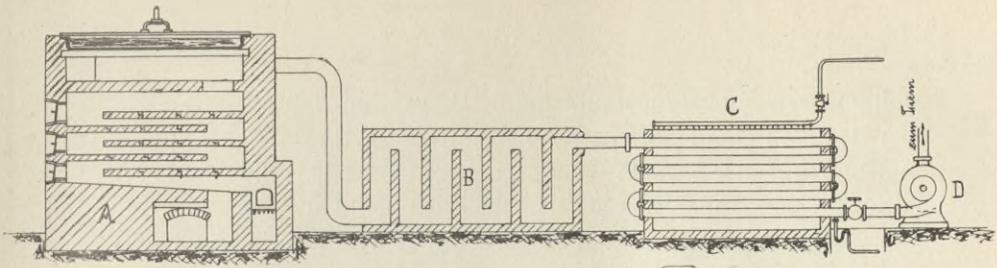


Fig. 17.

vollkommen von Flugstaub gereinigt werden müssen, was auch bei den von Hand bedienten Öfen notwendig, in der schematischen Zeichnung jedoch nicht wiedergegeben ist. Da die hierfür gebräuchlichen Apparate teilweise dieselben, wie die zur Absorption der gasförmigen schwefligen Säure durch Wasser sind, ohne daß jedoch die erhaltenen Lösungen der Abkochung unterworfen werden, sondern nur durch Absetzen der Lauge von Flugstaub befreit und wieder von neuem zur Waschung verwendet werden, seien dieselben hier näher beschrieben, während in der Zeichnung der Übersicht halber die ebenfalls gebräuchlichen einfachen Plattenkokstürme *E* und *J* aufgeführt sind.

Die Röstgase enthalten je nach ihrem Ursprung wechselnde Bestandteile, wie Flugstaub aus den Röstmaterialien, ferner bereits in Schwefelsäure umgewandelte schweflige Säure und vor allen Dingen einen beträchtlichen Überschuß von Luft, so daß sie ohne eingehende Behandlung nicht in flüssige schweflige Säure übergeführt werden können. In erster Reihe muß die Hitze der Röstgase beseitigt werden. Hierzu dienen Luft- oder Flüssigkeitskühlvorrichtungen *C*. Zur Abkühlung mittels Luft dienen eiserne oder bleierne Röhren. Gewöhnlich werden Staubkammern *B* vorgeschaltet, in denen der größte Teil des mechanisch mitgerissenen Flugstaubes niedergeschlagen wird. Reinigungsvorrichtungen gestatten, von Zeit zu Zeit den Flugstaub zu entfernen. In manchen Fabriken sind auf den Flugstaubkammern Säurekonzentrationsgefäße aufgestellt, in denen z. B. beim Kammervverfahren Kammersäure oder die im Fabrikationsprozesse erhaltene verdünnte Schwefelsäure auf 60° Bé. konzentriert wird. Die Kühlröhren *C* aus Gußeisen oder Blei zur weiteren Abkühlung setzen sich mit der Zeit mit Flugstaub voll und verringern die Temperaturübertragung. Eisenröhren können nur so lange angewendet werden, wie die Kondensation von Schwefelsäure ausgeschlossen ist, bei einer Temperatur über dem Siedepunkt der sich kondensierenden Schwefelsäure. Bleiröhren dagegen sind bekanntlich gegen verdünnte Schwefelsäure unempfindlich. Durch Ausfütterung der Eisenröhren mit Schamottesteinen wird der Angriff des Eisens verhindert, aber auch die Kühlwirkung sehr beträchtlich herabgedrückt.

Wird anstatt der vorbeiströmenden Luft Wasser als Kühlmittel angewendet, so können die Kühlflächen bedeutend verringert werden, oder aber die Abkühlung kann so geleitet werden, daß das Kühlwasser den Kühler mit hoher Temperatur verläßt und für weitere Zwecke nutzbar gemacht wird.

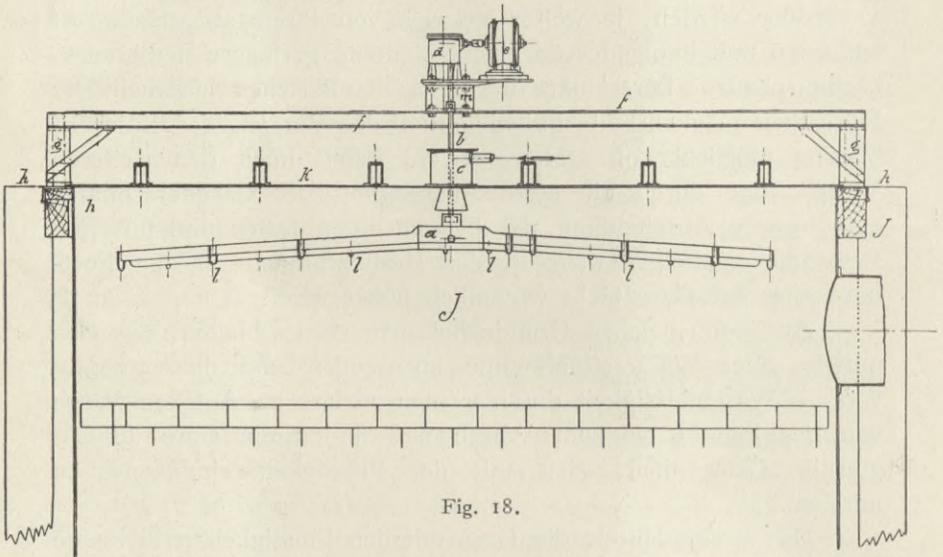
Die Hauptschwierigkeit bei der Vorbehandlung der Röstgase ist die Waschung und Reinigung. Nachdem die Gase etwa auf Lufttemperatur abgekühlt sind, werden sie entweder mittels Pumpen oder Ventilatoren *D* durch Wasser hindurchgetrieben oder in Türmen herabrieselndem Wasser entgegengeführt. In ersterem Falle werden zickzackförmig gekantete Scheidewände, meistens zu wiederholten Malen, in Flüssigkeitsgefäße eingebaut und das Gas durch das Wasser hindurchgedrückt oder gesaugt. Die so vor sich gehende feine bläschenartige Verteilung schafft eine große Berührungsfläche des Gases mit der Waschflüssigkeit. Da aber die Bläschen um so größer werden, je weiter sie sich von ihrem Entstehungsort entfernen und infolgedessen eine bedeutend geringere Berührungsfläche schaffen, kürzt man den Weg der Bläschen innerhalb der Flüssigkeit möglichst ab und wiederholt den Vorgang der Bläschenbildung möglichst oft. Man erreicht damit noch den weiteren Vorteil, daß durch die stete Abänderung des Gasquerschnittes eine bessere Abscheidung der beigemengten festen und flüssigen Bestandteile erfolgt, während der Kraftverbrauch für die Fortbewegung der Gase nicht wesentlich höher wird.

Aus dem gleichen Grunde hat man vorgeschlagen, das Gas mittels einer Wasserstrahlpumpe anzusaugen und diese ständig von der Waschflüssigkeit durchströmen zu lassen. Auf dem Wege von der Pumpe bis zum Waschgefäß finden die Gase äußerst günstige Gelegenheit, sich mit der Flüssigkeit eingehend zu mischen.

Das zweite Mittel, die Gase mit den Flüssigkeiten in innige Berührung zu bringen, bilden die Reaktionstürme. Sie sind für den vorliegenden Zweck geeigneter und bilden, wie bekannt, meist zylinderförmige, mehr hohe als breite Räume, die mit einem Füllmaterial ausgesetzt sind, dessen Oberflächen von der Waschflüssigkeit ständig benetzt werden. Während die Waschflüssigkeit von oben nach unten auf diesen Flächen herabrieselt, strömt das Gas von unten nach oben und gelangt so zur Einwirkung auf die Flüssigkeit. Die Einwirkung ist um so günstiger, je dünner die Flüssigkeitsschicht ist, und je öfter ihre Oberfläche sich erneuert. Ferner ist es wesentlich, daß die von der Waschflüssigkeit aufgenommenen Bestandteile der Gase aus dem Bereich des Turmes vollständig entfernt werden. Es eignen sich daher solche Füllkörper besser, die keine Gelegenheit zum Stauen ergeben, wie Schalen, Kugeln, horizontale Rillen und dergl. Am günstigsten wirken Füllkörper mit vertikalen oder ähnlichen Flächen, wie

Klinker, Röhren, Vertikalbleche, Winkelkörper, Doppelwinkelkörper.¹

Da die Gefahr der Verstopfung der Türme durch den sich abscheidenden Flugstaub nahe liegt, sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Füllkörpern so groß zu halten, daß auch im ungünstigsten Falle genügender Gasdurchgang verbleibt, andererseits dürfen aber die Füllkörper nicht unmittelbar übereinander stehen, weil sonst die heißeren Teile des Gases zu schnell aufsteigen. Man versetzt die Füllkörper daher gewöhnlich gegeneinander, damit die Gase aus ihrer geraden Richtung abgelenkt werden, jedoch soll



hierdurch keine wesentliche Reibung entstehen, sondern eine Durchmischung und Durchwirbelung der einzelnen Gasteile und infolgedessen eine gleichmäßigere Behandlung. Gas- und Flüssigkeitsmischer, wie sie von Rabe² beschrieben sind, befördern in hohem Maße diesen Zweck der Durchmischung und Ausgleichung. Da die Oberflächen der Füllkörper nur in dem Maße wirken, wie auf ihnen Gase und Flüssigkeiten in Berührung treten, muß darauf geachtet werden, daß die Waschflüssigkeit sämtliche Oberflächen möglichst gleichmäßig berieselt. Dies wird am zweckmäßigsten durch eine rein mechanische Vorrichtung, wie sie z. B. der Säureverteiler nach Rabe³ ist, erreicht, da manche der üblichen Vorrichtungen entweder zu große Flüssigkeitsmengen an einzelnen

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 17, 78.

2) Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1905, 159.

3) D. R. P. 140998, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 16, 440.

wenigen Stellen auf die Türme führen oder aber keine zwangsläufige Verteilung herbeiführen. Die Nachteile ungleichmäßiger Berieselung sind unvollkommene Abscheidung der Unreinigkeiten, schlechte Ausnutzung der Waschflüssigkeit, Verstopfung durch Flugstaub usw.

Der mechanische Säureverteiler, System Rabe, Fig. 18, besteht aus drei Teilen, nämlich 1. dem Antrieb, 2. Säureeinlauf und 3. Verteilerrinne. Ersterer wird auf einem Gestell oberhalb des meist aus Blei hergestellten Turmes montiert; der Säureeinlauf wird mit der Decke des Turmes verlötet und die Verteilerrinne bewegt sich innerhalb des Turmes unmittelbar unter der Decke. Der in Fig. 18 abgebildete Apparat wird auf dem oberen Rande h des Turmes J auf zwei Böcken g durch ein Trageisen f gelagert, auf welchem der Antrieb ruht. Dieser besteht aus dem Elektromotor e mit dem Tourenreduktoren d , welcher mit der Welle b , die etwa sechsmal in der Minute sich dreht, in Verbindung steht. Mittels des Zwischenstückes m ist der Antrieb auf dem Trageisen befestigt.

Die Welle b ragt in den Säureeinlauf c hinein und trägt an ihrem unteren Ende innerhalb des Turmes die Verteilerrinne a . Soweit sie mit Säure in Berührung kommt, ist sie mit Blei überzogen. Der Säureeinlauf besteht aus einem Säureverschluß, in dessen äußeren Ring die zu verteilende Säure eintritt. Die Abschlußglocke des Säureverschlusses dreht sich zugleich mit der Welle. Unter ihr fließt die Säure hindurch und gelangt auf einen sich nach unten erweiternden Ablaufring, von dem sie auf die Verteilerrinne auftropft.

Die Verteilerrinne a besteht aus einem in Sektoren geteilten Teller, an den sich Ablaufrinnen anschließen. Die Ablaufrinnen l haben verschiedene Längen und beschreiben somit verschieden große Kreise. Das Wesen der Verteilerrinne besteht nun darin, daß den verschiedenen Längen der Rinnen verschieden große Sektoren des Tellers entsprechen. So hat z. B. die Ablaufrinne mit 1 m Entfernung vom Mittelpunkt einen doppelt so großen Sektor wie die Ablaufrinne mit der Gesamtlänge von $\frac{1}{2}$ m usw. Die Ablaufrinnen sind in zwei Gruppen zusammengefaßt, die sich nach entgegengesetzten Seiten des Tellers hin erstrecken. Die Wirkung der Verteilerrinne ist nun leicht zu verstehen. Bei jeder Drehung der Verteilerrinne wird die auffließende Säure entsprechend der Sektorenteilung in verschieden große Teile geteilt und die sich ergebenden Teile nach den verschieden weit von der Mitte entfernten Abläufen geleitet. Infolgedessen erhalten sämtliche Ab-

läufe genau proportional den bei der Drehung sich ergebenden Kreisen Flüssigkeiten, und somit ergibt sich eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der auflaufenden Flüssigkeit über den gesamten Turmquerschnitt. Um sich eine Vorstellung von der Verteilung zu machen, sei erwähnt, daß bei einem Turm von 3 m Durchmesser 15 Ablaufkreise vorgesehen sind. Die Säure fließt in kontinuierlichem Strahl aus sämtlichen Abläufen und verteilt sich natürlich auch innerhalb der Ablaufkreise. Infolge der Zwangsläufigkeit der Bewegung werden geringere Flüssigkeitsmengen in genau derselben Weise verteilt wie größere. Der Kraftverbrauch ist äußerst minimal, da nur die Drehung aufrecht zu halten ist; er ist geringer als $\frac{1}{50}$ PS.

Der Säureverteiler ist ursprünglich für runde Türme bestimmt, jedoch hat sich in der Praxis gezeigt, daß auch viereckige Türme, welche für größere Dimensionen den runden vorzuziehen sind, vorteilhaft berieselt werden können, wenn die Ecken mit Platten abgedeckt werden. In diesem Falle ist das Gas gezwungen, durch die Mitte zu streichen, wo es mit der gleichmäßig verteilten Flüssigkeit zusammenkommt, während in den unteren Teilen sowohl die Flüssigkeit wie die Gase auch nach den Ecken drängen. Es steht daher die Gasbewegung in den unteren Teilen des Turmes im engen Verhältnis zu den herabfließenden Flüssigkeiten.

Die aus diesen Türmen abfließenden Waschflüssigkeiten werden durch Absetzenlassen von den mechanisch aufgenommenen Unreinigkeiten befreit und so lange verwendet, bis sie sich entweder zu stark mit Schwefelsäure angereichert haben oder aber sich nicht mehr mechanisch reinigen lassen. Sie sind bald mit schwefliger Säure so weit gesättigt, daß sie weitere Mengen nicht mehr aufnehmen.

Die Absorption der schwefligen Säure aus den so vorbehandelten Gasen erfolgt gewöhnlich in zylindrischen Behältern oder Türmen in derselben Weise durch Berieselung mit kaltem Wasser. In beiden Fällen sind sie durchaus ähnlich den beschriebenen Waschorrichtungen, nur mit dem Unterschied, daß Schwefelsäure und Flugstaub nicht mehr mit aufgenommen werden. Je nach der Anzahl der Reaktionstürme wird die Berieselung mehrmals wiederholt, wobei die am letzten Turm gesättigt abfließende Lösung den kalten gereinigten eintretenden Gasen entgegengeführt wird, während die austretenden dünnen Gase mit frischem Wasser behandelt werden. Für größere Türme sind den aus zylindrischen Abschnitten gebildeten tönernen Türmen rechteckige Bleitürme

vorzuziehen. Ferner wird der größte Wert auf gute Kühlung der Gase gelegt, da die Absorptionswirkung hiervon abhängig ist. Röstgase von durchschnittlich 7 % schwefliger Säure ergeben eine kaum 1 prozentige wässrige schweflige Säure. Die letzten Reste der schwefligen Säure werden nur schwer absorbiert, da der Einfluß der indifferenten Gase sich sehr störend erweist. Um nicht eine zu große Menge dünner Absorptionsflüssigkeit zu bekommen, läßt man gewöhnlich auf den letzten Absorptionsapparaten die Flüssigkeit so lange zirkulieren, bis sie sich auf einige Zehntel Prozent SO_2 angereichert hat, aber die Ausnutzung der Gase ist dann wieder mangelhafter. Man hat auch vorgeschlagen, Kalk oder Soda zu verwenden, doch braucht man dann wieder Schwefelsäure zur Austreibung und erhöht die Betriebskosten beträchtlich.

In Fig. 17 gelangen die Gase vom Ventilator *D* in die Reaktionstürme *E* und *J*, während der zur Entfernung des Flugstaubes dienende Waschturm nicht angegeben ist. Turm *E* besteht aus einem kombinierten Platten-Koksturm, *J* aus einem reinen Plattenturm, wie er in der Schwefelsäurefabrikation üblich ist und dem oben beschriebenen Reaktionsturm in der Wirkung gleichkommt. Das zur Berieselung dienende frische Wasser tritt oben in Turm *J* ein, während die höchstens 0,05 % SO_2 enthaltenden Endgase oben seitlich austreten, die aus Turm *J* nach dem Sammelkasten *H* abfließende noch schwache schweflige Säurelösung wird durch Pumpe *G* nochmals über den Turm *E* geführt und verläßt bis auf etwa 10 bis 12 kg SO_2 in 1 cbm angereichert den Turm, von wo sie zum Sammelbehälter *L* fließt. Mittels Pumpe *K* wird die als Endprodukt der Absorption erhaltene kalte gesättigte Lauge zur Abkochung dem Dephlegmator *M* zugeführt, nachdem sie zunächst den Kühler *N* passiert, wo sie durch die von *M* kommenden heißen Schwefligsäuregase vorgewärmt und weiterhin in *P* dem aus dem Dephlegmator abfließenden heißen entsäuerten Wasser entgegengeführt wird, so daß sie, bis auf etwa 90° erwärmt, zur Abkochung seitlich oben in *M* eintritt. Die in *N* und *O* aus den Schwefligsäuregasen durch die Abkühlung kondensierten Flüssigkeitsmengen, welche entsprechend der Kondensations-temperatur noch mit SO_2 gesättigt sind, werden nach *M* zurückgeführt, wo sie zusammen mit der gesättigten Lauge durch die Erwärmung bis auf 100° die SO_2 gasförmig wieder abgeben. Beim Erhitzen der Lösung entweicht sowohl schweflige Säure wie Wasserdampf. Neben dem Entsäuerungsturm nach Schröder und

Hänisch¹, bei welchem die Trennung des Gemisches von SO_2 und Wasserdampf durch Einspritzen von kaltem Wasser bewirkt wird, geschieht die Auskochung der Lauge durch Dampf in einem Kochturm nach Schröder.²

Der zuerst angewandte Turm des D.R.P. 36 721 ist in der unteren Hälfte mit flachen Steinzeugtellern ausgelegt, wodurch die von oben nachfließende Lauge in dünner Schicht verteilt und durch den von unten eintretenden Wasserdampf bis zum Siedepunkte erhitzt wird, wobei die SO_2 aus der Lösung gasförmig entweicht. Im oberen mit Koks lose ausgefüllten Teil wird der heiße Wasserdampf durch gleichzeitiges Einspritzen von kaltem Wasser niedergeschlagen, so daß in der Hauptmenge nur reine SO_2 -Gase austreten, welche nur noch getrocknet werden. Die durch das kalte Wasser kondensierte SO_2 wird im unteren Teil des Turmes wieder ausgetrieben. Die Menge des eingespritzten Wassers muß derart bemessen werden, daß die Temperatur der Flüssigkeit im untersten Teile des Entsäuerungsturmes nahezu 100° beträgt und die Flüssigkeit keine SO_2 mehr gelöst enthält.

Eine ähnliche Wirkung ergibt der Kochturm des D.R.P. 52 025, wie er in Fig. 17 angegeben ist; derselbe dient als Dephlegmator und besteht im wesentlichen aus einem Holzbohlenschacht von bedeutender Höhe und rechteckigem Querschnitt. Das Innere ist mit Bleiplatten ausgeschlagen, von beiden Seiten sind schiefe Ebenen so eingebaut, daß die zu entsäuernde Lauge von oben nach unten abfließt und hierbei dem von unten aufsteigenden Wasserdampf begegnet. Sollten die Gase beim Austritt noch erhebliche Mengen Wasserdampf enthalten, welche im Flüssigkeitskühler *N* nicht niedergeschlagen werden, so kann in den oberen Teil von *M* ebenfalls kaltes Wasser eingespritzt werden.

Zu demselben Zwecke der Entsäuerung können auch andere Dephlegmatoren, wie sie zur Rektifikation von Spiritus oder Benzol üblich sind, benutzt werden. Der Abfluß des nahezu 100° heißen entsäuerten Wassers nach *P* wird durch den mit einem Steigrohr versehenen Abscheider *Q* geregelt. In dem Sammelkasten *P* liegt eine Blei- oder Tonschlange, welche von der vorgewärmten, von *N* kommenden sauren Lauge durchflossen wird.

Vor der Verflüssigung müssen die aus dem Kühler *O* abziehenden reinen SO_2 -Gase völlig von den letzten Resten Wasser-

1) D.R.P. 36 721. Langes Handbuch d. Schwefels.-Fabr. 1903, Bd. 1, 331.

2) D. R. P. 52 025.

dampf befreit werden; dies geschieht in dem mit kalziniertem Chlorcalcium gefüllten Trockenzyylinder *R* und in dem Trockenturm *S*. Letzterer ist mit Koks gefüllt und wird durch von *T* kommende konzentrierte Schwefelsäure berieselt. Der Turm ist derart aufgestellt, daß die ablaufende verdünnte Schwefelsäure, welche die letzten Spuren Wasser aufgenommen hat, durch die bei der Verbrennung der Kiese freiwerdende Wärme in auf den Öfen eingebauten bleiernen Eindampfpfannen wieder konzentriert wird. Der Weg der Schwefelsäure ist aus den Apparaten *T*, *S*, *A*, *W*, *X* ersichtlich.

W ist ein kleiner Schlangenkühler für die von *A* heiß abfließende konzentrierte Schwefelsäure, welche durch die automatische Druckpumpe *X* zum Vorratsgefäß *T* befördert wird. Vor dem Eintritt in den Gasometer *V* werden die Gase nochmals durch einen Abscheider *U* geführt, welcher etwa mitgerissene Flüssigkeitsteilchen zurückhält, so daß sie vollständig trocken und ohne jede Beimengung fremder Gase dem Kompressor *Ko* zugeführt werden. Der Gasometer *V* besteht aus einer Blei- oder Blechglocke, welche in Rollen aufgehängt ist, als Sperrflüssigkeit wird zweckmäßig Öl verwendet. Aus dem Gasometer saugt der doppelt wirkende einstufige Schwefligsäurekompressor *Ko*, wie er in Fig. 7 (S. 25) bei den Kompressionsmaschinen näher beschrieben ist, die Gase an, durch Abkühlung der im Kompressor auf 3 bis 4 Atm. verdichteten Gase in eisernen oder kupfernen Schlangentröhen mittels Wasserkühlung wird das Gas im Kondensator *Y* verflüssigt und in dem schmiedeeisernen Vorratsbehälter *Z*, welcher mit Manometer, Flüssigkeitsanzeiger und Sicherheitsventil versehen ist, gesammelt, von dort durch den eignen Druck aus *Z* in die zum Versand dienenden eisernen Flaschen, welche während der Füllung auf einer Wage stehen, gefüllt.

Wie bereits erwähnt, kommen für die Weiterleitung der SO_2 -Rohgase, solange sie nicht unter erheblichem Drucke stehen, Blei-, Ton- oder Gußeisenrohre in Betracht, die Apparate zur Absorption der SO_2 sind entweder aus Steinzeug, Ton oder Blei. Steinzeug ist dort vorzuziehen, wo keine erheblichen Temperaturschwankungen auftreten, für die reinen, vollkommen von Wasserdampf befreiten SO_2 -Gase, sowie auch für die Gasometerglocke können eiserne Rohrleitungen, sowie auch Eisenblech verwendet werden. Die zuweilen auftretende Behauptung, verflüssigte schweflige Säure greife die Eisenrohre des Kondensators an, muß als unrichtig bezeichnet werden, solange die schweflige Säure wasser-

frei ist. Für Eismaschinen ist dies eine wesentliche Vorbedingung. Im allgemeinen entspricht die Qualität der im Handel befindlichen Säure vollkommen diesen Anforderungen, wie der einwandfreie Betrieb zahlreicher SO_2 -Kältemaschinen unter Anwendung von Eisenrohren für den Kondensator und Verdampfer am besten beweist. Für SO_2 -Kältemaschinen bieten Eisenrohre genau dieselbe Sicherheit wie die in Ammoniakältemaschinen zur Kondensation verwendeten Eisenrohrschlangen. Der Grund für Verwendung von Kupferrohren, welche sich bei der Anschaffung teurer, im Betriebe jedoch billiger als Eisenrohre stellen, liegt in der dünnen Wandstärke und der hierdurch bedingten größeren Wärmeleitungsfähigkeit der Kupferrohre. Letztere ist namentlich dort von Wichtigkeit, wo nur geringe Mengen Kühlwasser oder solche von höherer Temperatur zur Verfügung stehen.

Von den teuren kupfernen Behältern für den Transport von schwefliger Säure ist man abgekommen, da die geschweißten eisernen Flaschen, sowie die vielfach gebräuchlichen nahtlosen Stahlflaschen allen Anforderungen in bezug auf Haltbarkeit und Sicherheit entsprechen. Die übliche Größe der Flaschen ist für eine Füllung von 100 kg berechnet, für größeren Bedarf wird die schweflige Säure auch in Kesselwagen von 10 bis 15000 kg Ladegewicht zum Bahnversand gebracht, hierbei liegen meist drei geschweißte eiserne Zylinder von 700 mm Durchmesser auf einem Wagen montiert, deren jeder einzeln mit Ventilen abgeschlossen ist. Für 1 kg SO_2 ist ein Fassungsraum von 0,81 vorgeschrieben, die Behälter sind auf 12 Atm. (früher 30 Atm.) zu prüfen, die Druckprobe ist alle 2 Jahre zu wiederholen. Um den zulässigen Füllungsgrad eines derartigen Zylinders kenntlich zu machen, besitzen die Zylinder außerdem Entlüftungsventile, deren Austrittsöffnung bis zur höchst zulässigen Füllhöhe reicht; solange diese Ventile beim Öffnen ein Entweichen von gasförmiger SO_2 erkennen lassen, ist der für die verflüssigte SO_2 vorgesehene Flüssigkeitsraum noch nicht mit Flüssigkeit angefüllt; sobald dies erreicht ist, tritt beim Öffnen des oberen Ventils flüssige schweflige Säure aus, und das Gewicht des Inhalts wird auf der Wage festgestellt.

Die Umfüllung und Entleerung der Kesselwagen geschieht zweckmäßig durch vorhergehendes Evakuieren der Vorratsbehälter oder durch Überführung des Inhalts unter Anwendung von Druckluft in die mittels Bleiröhren angeschlossenen Behälter. Etwa vorhandene Luft, welche ein Übertreten der Flüssigkeit erschweren

würde, wird hierbei durch Öffnen des Gasventils und Ableiten der lufthaltigen SO_2 -Gase in Kalkmilch entfernt.

Eigenschaften.

Flüssige schweflige Säure kann durch mäßige Abkühlung des reinen gasförmigen Schwefeldioxyds auch ohne Anwendung von Druck erhalten werden; sie ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Tension bei $+15^\circ$ 2,72 Atm. beträgt. Die Dichte ist bei $+15^\circ = 1,3964$ (Lange), der Siedepunkt $= -10,08^\circ$ (Regnault), die Verdampfungswärme bei $0^\circ = 91,7$ Kalorien (Chappuis). Bei der Entnahme der flüssigen SO_2 aus dem Vorratsbehälter läßt sie sich längere Zeit als Flüssigkeit aufbewahren, da durch teilweise Verdampfung eine Unterkühlung unter den Siedepunkt stattfindet. Die kritische Temperatur ist erheblich höher als bei der Mehrzahl der hier beschriebenen Gase, nach Sajotschewsky beträgt sie $155,4^\circ$, der kritische Druck ist $= 78,9$ Atm. Der Ausdehnungskoeffizient bei 15° ist 0,00186. Durch rasches Verdunsten läßt sich flüssige SO_2 bis auf -76° abkühlen, wobei sie erstarrt; Faraday stellte den Gefrierpunkt von $-76,1^\circ$ fest. Vollkommen trockene SO_2 rötet Lackmuspapier nicht und greift auch bei 100° Metalle nicht an. Phosphor, Schwefel, Jod, Brom werden wenig gelöst, Kolophonium und andere Harze sind löslich. Über die chemischen Eigenschaften der flüssigen SO_2 findet sich eine ausführliche Zusammenstellung in Harpfs Monographie.

Für die in erster Linie in Betracht kommende Verwendung der flüssigen schwefligen Säure als Kälteflüssigkeit für Eismaschinen ist es von Wichtigkeit, nur vollständig wasserfreie SO_2 zu verwenden, weil andernfalls ein Angriff der für die Kompressoren verwendeten Metalle zu befürchten ist. Durch die Untersuchungen von Lange¹ ist zwar erwiesen, daß absolut wasserfreie SO_2 auch bei Temperaturen von 100° Eisen nicht oder nur minimal angreift; da jedoch in den Kompressoren außer der Temperaturerhöhung auch eine mechanische Abnutzung in Betracht kommt und Spuren von Wasser in der Handelsware vorhanden sein können oder während des Ganges des Kompressors sich der in der Maschine zirkulierenden SO_2 beimengen, so ist auf die Beschaffenheit der SO_2 besondere Aufmerksamkeit zu verwenden und die Forderung einer vollständig wasserfreien Säure völlig berechtigt. Lange hat wasserfreie SO_2

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 303, 595.

mit einem Überschuß von Wasser längere Zeit geschüttelt, die SO_2 zeigte bei der Prüfung in der Glaspipette nach Bunte und Eitner¹ nur 1,04 % Wasser, der Überschuß an Wasser hatte sich nicht in der Säure gelöst, sondern war als spezifisch leichtere Flüssigkeit auf der flüssigen SO_2 gelagert. Wird derartig wasserhaltige SO_2 in Eisenflaschen erwärmt, so greift sie, je reiner sie ist, das Eisen weniger an, SO_2 mit 0,7 % Wasser zeigte bei 70° Einwirkung auf das Eisen. Wie die erwähnten Versuche zeigten, ist selbst beim Sättigungspunkte der SO_2 mit Wasser, welcher etwa 1 % beträgt, die Angriffstemperatur eine höhere, als sie beim Transport der SO_2 in Eisenflaschen je erreicht werden kann.

Die Einwirkung der SO_2 bei Gegenwart von Wasser ergibt als Endprodukt Ferrosulfit und Ferrothiosulfat nach der Formel $2 \text{Fe} + 3 \text{SO}_2 = \text{Fe SO}_3 + \text{Fe S}_2 \text{O}_3$ (Lange²). Das hierbei entstandene Salzgemisch setzt sich als Kruste an die Gefäßwandung, wobei vermutlich das Eisen vor weiterem Angriff geschützt wird. Wahrscheinlich ist hierbei nach Harpf³ die intermediäre Bildung von hydroschwefligsaurem Eisenoxydul die erste Phase der Einwirkung der SO_2 bei Gegenwart von Wasser. Über die bei SO_2 -Kältemaschinen vielfach übliche Kühlung des Zylinders und der Kolbenstange behufs Vermeidung des Angriffs durch wasserhaltige SO_2 hat Lange⁴ einige Erläuterungen gegeben.

Mit Schwefelsäure ist SO_2 nicht mischbar, die Anwesenheit derselben ist bei der oben beschriebenen Darstellungsweise auch nicht anzunehmen, dagegen ist sie in jedem Verhältnis mit Schwefelsäureanhydrid mischbar.

Die Eigenschaft der SO_2 als Lösungsmittel hat ferner Walden⁵ für eine große Zahl anorganischer und organischer Körper geprüft. Mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform und beim Erwärmen mit Benzol ist SO_2 etwas mischbar. Das Lösungsvermögen der flüssigen SO_2 für Fette und Öle führte zu dem D. R. P. 50360 von Grillo und Schröder, welche für die Ölextraktion einen Ersatz der feuergefährlichen Lösungsmittel, wie Benzin und Schwefelkohlenstoff, durch Anwendung flüssiger SO_2 bezweckten, ohne jedoch eine dauernde technische Verwendung zu diesem Zwecke zu erreichen.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1897, 174; Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 303.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 303, 595.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 495.

4) Zeitschr. f. Kälte-Industrie 1899, 81.

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 2862.

Die Knochenentfettung mit flüssiger SO_2 , welche gegenüber den üblichen Lösungsmitteln den Vorzug hat, daß sie tierische Membranen leichter durchdringt, setzt weiterhin eine darauffolgende Behandlung mit wässriger SO_2 -Lösung zur Extraktion des phosphorsauren Kalkes voraus; diese soll namentlich bei der Extraktion der Knochen zum Zwecke der Leimfabrikation Vorteile bieten.

Spezifisches Gewicht.

Da die Angaben über das spezifische Gewicht der SO_2 keine völlig einheitliche waren, hat Lange durch eine große Reihe von Versuchen die Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure neu geprüft¹, insbesondere die Werte für das spezifische Gewicht, den Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeits-Koeffizienten neu bestimmt und im Anschluß hieran festgestellt, inwieweit die Transportgefäße Sicherheit gegen Explosion bieten, weiterhin auch, wie bereits erwähnt, die chemische Wirkung der SO_2 auf Eisen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Ermittlung dieser Faktoren war ungemein wichtig im Hinblick auf eine sachgemäße Füllung der Flaschen und die beim Transport der gefüllten Flaschen in Betracht kommenden Verhältnisse, sowie zur Beurteilung der Frage, inwieweit vorschriftsmäßig geprüfte und gefüllte Behälter beim Bahnversand in bezug auf den Probedruck beansprucht werden. Eine Zusammenstellung dieser für SO_2 und auch für eine Anzahl der in der Folge beschriebenen Gase ermittelten Bestimmungen ist ebenfalls von Lange in der Veröffentlichung: „Über die Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase“² übersichtlich vereinigt; sie bilden zugleich die Grundlage für die inzwischen erfolgte Neuregelung des Verkehrs mit verdichteten und verflüssigten Gasen³. Das von Lange zur Bestimmung des spezifischen Gewichts verflüssigter Gase benutzte Verfahren sei deshalb hier im Auszug wörtlich wiedergegeben, weil es auch für die übrigen in der Folge beschriebenen verflüssigten Gase zur Anwendung gelangte und gleichzeitig eine Reihe wertvoller Aufschlüsse über das Verhalten der verflüssigten Gase bei Temperaturänderungen ergeben hat.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 275. 300. 595.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 511.

3) Siehe auch Lange „Der Arbeitsdruck verflüssigter Gase in den Transportgefäßen und Sicherheitsvorrichtungen gegen die Überschreitung desselben“. Zeitschr. f. Kohlensäure-Industrie 1903, 479.

„Die Methode selbst ist auf folgende Überlegung gegründet. Hat man in einem Gefäße, dessen Inhalt man genau kennt, eine abgewogene Menge des verflüssigten Gases und steigert dessen Temperatur nach und nach, so wird sich die Flüssigkeit zunächst zwar ausdehnen, der an dem Gefäße befindliche Druckmesser wird aber nur den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Druck des gesättigten Gases anzeigen. Das wird so lange dauern, bis das Gefäß vollständig mit Flüssigkeit angefüllt ist. Jede nun folgende Temperaturerhöhung läßt nicht mehr das Gas, sondern die Flüssigkeit auf das Manometer wirken, und dadurch muß natürlich eine weit stärkere Ausweichung der Feder eintreten als vorher. Da man den Eintritt der rascheren Drucksteigerung leicht bis auf $0,1^{\circ}$ bestimmen kann, so weiß man genau, bei welcher Temperatur der bekannte Inhalt des Gefäßes mit der gewogenen Menge des verflüssigten Gases angefüllt war, und kann durch eine einfache Division das spezifische Gewicht desselben für die beobachtete Temperatur berechnen. An jenem Punkte würde der Druck ins ungemessene steigen müssen, wenn die verflüssigten Gase nicht auch zusammendrückbar wären; so aber wird der Druck zwar rascher als vorher, wo lediglich der Druck des gesättigten Gases angezeigt wurde, nicht aber gefahrdrohend schnell steigen, weil nur der Quotient aus der Ausdehnung und Zusammendrückung der Flüssigkeit zur Erscheinung kommt. Es ist klar, daß die Bestimmung des spezifischen Gewichtes um so schärfer ausfallen muß, je größer dieser Quotient ist, und daß umgekehrt bei zu kleinem Quotienten der Unterschied zwischen diesem und der durch die steigende Temperatur bedingten Druckerhöhung des gesättigten Gases so gering werden kann, daß die Ablesung des Eintritts der rascheren Drucksteigerung, auf welche diese Methode basiert ist, unmöglich wird. Bei den früher für das verflüssigte Ammoniak ausgeführten Beobachtungen betrug jener Quotient bei 15° 17,5 Atm. und bei 65° noch 12,5 Atm. für den Temperaturgrad. Es mußte also bei vollem Gefäße für eine Temperaturerhöhung von $0,1^{\circ}$ eine Drucksteigerung von 1,7 bzw. 1,2 Atm. sichtbar werden.

Die für die erste Versuchsreihe verwendete technische Säure war gelblich gefärbt und hatte $0,7\%$ Wasser. Aus dieser wurde durch Destillation unter 0° eine farblose Flüssigkeit gewonnen, in welcher kein Wasser nachgewiesen werden konnte; mit dieser Säure sind die Bestimmungen der zweiten Versuchsreihe durchgeführt worden. Die Entlüftung wurde genau in derselben Weise

bewirkt, wie früher für Ammoniak beschrieben¹. Zur Aufnahme der verflüssigten schwefligen Säure diente eine Flasche, welche luftleer 3,2278 kg wog und bei 15° 1,1711 kg Wasser, also 1,1721 l faßte. Die Ausdehnung, welche die Flasche durch Erhöhung der Temperatur und durch den Druck erfährt, wurde berechnet nach der Formel

$$V = [1 + k(t + D)]_{1,1721}.$$

In derselben bedeutet k den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Eisens, der zu 0,000037 angenommen wurde; t ist die beobachtete, um 15° verminderte Temperatur und D der beobachtete Überdruck.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: In ein reichlich groß bemessenes eisernes Gefäß wurde die mit flüssiger schwefliger Säure gefüllte Flasche hineingehängt und das Gefäß so weit mit Wasser gefüllt, daß die Flasche bis zum Ventil von demselben umgeben war. Das Ventil wurde durch ein 18 mm langes, 3 mm weites Stahlrohr mit einem Federmanometer, welches für den größten Teil der Versuche $\frac{1}{10}$ Atm. leicht abzulesen gestattete, verbunden. Durch ein in das Wasser gesenktes Rohr wurde fortgesetzt Luft hindurchgeblasen, um das Wasser in lebhafter Bewegung zu erhalten und so eine gleichmäßige Temperatur zu erzielen. Die Erwärmung des Wassers geschah durch Einblasen von direktem Dampf am Boden des Gefäßes. Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, bei welchen Temperaturen etwa die Drucksteigerungen eintreten, wurde bis 1° unterhalb der in jedem Falle zu erwartenden Temperatur rasch erhitzt und dann die Dampfzufuhr so reguliert, daß eine Temperatursteigerung um je 0,1° etwa im Verlaufe von 2 Minuten eintrat. Als Endtemperatur wurde der vor dem rascheren Steigen des Manometers beobachtete, also der vorletzte Zentigrad angenommen.

Sobald der Punkt der rascheren Drucksteigerung genau beobachtet worden war, wurde das Ventil der Flasche fest geschlossen und die Flasche aus dem Wasserbade entfernt. Das Rohr mit dem Manometer wurde abgeschraubt, wobei die in demselben enthaltene flüssige schweflige Säure verdunstete, und schließlich wurde die getrocknete Flasche gewogen. Auf diese Weise kommt der Inhalt des Ventilstutzens, des Verbindungsrohres und des Manometers nicht mit in Betracht; es ist zwar eine größere Menge schwefliger Säure so weit erhitzt worden, bis sie den Raum der Flasche und jener Anschlußstücke ausfüllte, durch das Schließen des Ventils ist aber die den genau bekannten Inhalt der Flasche

1) Chem. Industrie 1898, 195.

ausfüllende Menge schwefliger Säure abgegrenzt worden, deren Gewicht man durch Wägung feststellt.

In der folgenden Tabelle ist der bei der Versuchstemperatur beobachtete Überdruck aufgezeichnet und aus III und IV das spezifische Gewicht berechnet.

I	II	III	IV	V
Temperatur	Überdruck	Füllung der Flasche	Inhalt der Flasche	Spez. Gewicht
° C	Atm.	kg SO ₂	l	
13,3	3 bis 5	1,6414	1,1721	1,4004
20,7	3,8 " 4,2	1,6185	1,1725	1,3804
30,3	3,8	1,5848	1,1729	1,3512
40,8	5,7 bis 6,0	1,5524	1,1734	1,3230
50,4	7,8 " 8,4	1,5187	1,1740	1,2936
59,7	10,4 " 11	1,4858	1,1745	1,2650
64,0	11,5 " 12	1,4685	1,1747	1,2501
72,1	14,6 " 14,8	1,4358	1,1752	1,2217
80,3	18,2 " 18,6	1,4034	1,1757	1,1937
84,6	20 " 21	1,3864	1,1760	1,1789
88,3	22 " 23	1,3693	1,1762	1,1642
92,0	24 " 25	1,3473	1,1764	1,1452
10,3	5	1,6517	1,1721	1,4092
21,0	2,8 bis 3,1	1,6186	1,1725	1,3804
36,0	10	1,5693	1,1734	1,3374
43,8	7,0 bis 7,2	1,5412	1,1736	1,3132
53,3	8,8 " 9,2	1,5078	1,1741	1,2842
62,3	11,8 " 12,4	1,4761	1,1747	1,2566
70,3	14,1 " 14,3	1,4432	1,1751	1,2281
77,7	16,9 " 17,1	1,4107	1,1756	1,2000
85,2	20,2 " 20,4	1,3783	1,1760	1,1720
92,3	24,5 " 24,8	1,3461	1,1764	1,1442

Da die eben beschriebene Methode nur anwendbar ist für Temperaturen, welche ein Wägen der vollen Flasche im geschlossenen Raume gestatten, der Vollständigkeit wegen aber auch eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei niedrigeren Temperaturen erwünscht schien, so wurde auch hier in der für Ammoniak¹ beschriebenen Weise verfahren. Entweder wurde luftfreie schweflige Säure in die auf konstante niedrige Temperatur erhaltene Versuchsflasche so lange hincindestilliert, bis letztere vollkommen angefüllt sein mußte, oder die bei sehr niedriger Temperatur gefüllte Flasche wurde allmählich auf die Beobachtungstemperatur so erwärmt, daß die Flüssigkeit in eine andere wärmere Flasche übertreten konnte. In beiden Fällen wurde zur Ermöglichung der Wägung die Versuchsflasche nach Beendigung der Beobachtung

1) Chem. Industrie 1898, 195.

mit einer anderen verbunden und aus dem Gewichte jener und der Zunahme dieser die ursprüngliche Füllung berechnet. Die gefundenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Aus den direkt gefundenen spezifischen Gewichten sind dieselben für Temperaturunterschiede von 5° zwischen -50° und $+100^{\circ}$ berechnet.“

Tabelle I.

Temperatur $^{\circ}$ C	Füllung der Flasche kg SO ₂	Inhalt der Flasche l	Spez. Gewicht
+ 1,5	1,6775	1,1716	1,4318
— 2,2	1,6879	1,1714	1,4409
— 10,5	1,7129	1,1710	1,4628
— 12	1,7160	1,1709	1,4655
— 23	1,7478	1,1705	1,4932
— 28,5	1,7619	1,1702	1,5056
— 36,5	1,7836	1,1699	1,5246
— 45	1,8069	1,1695	1,5450

Tabelle II.

Temperatur $^{\circ}$ C	Spez. Gewicht	Volumenänderung $v_0 = 1$	Mittlerer Aus- dehnungskoeffizient
— 50	1,5572	0,9215	
— 45	1,5452	0,9287	0,00156
— 40	1,5331	0,9360	0,00157
— 35	1,5211	0,9434	0,00158
— 30	1,5090	0,9510	0,00160
— 25	1,4968	0,9587	0,00162
— 20	1,4846	0,9666	0,00164
— 15	1,4724	0,9746	0,00166
— 10	1,4601	0,9828	0,00169
— 5	1,4476	0,9913	0,00172
0	1,4350	1,0000	0,00175
+ 5	1,4223	1,0089	0,00178
10	1,4095	1,0181	0,00182
15	1,3964	1,0276	0,00186
20	1,3831	1,0375	0,00192
25	1,3695	1,0478	0,00198
30	1,3556	1,0586	0,00206
35	1,3411	1,0700	0,00215
40	1,3264	1,0819	0,00223
45	1,3111	1,0944	0,00231
50	1,2957	1,1075	0,00240
55	1,2797	1,1213	0,00250
60	1,2633	1,1389	0,00261
65	1,2464	1,1513	0,00272
70	1,2289	1,1677	0,00285
75	1,2108	1,1852	0,00300
80	1,1920	1,2039	0,00315
85	1,1726	1,2238	0,00330
90	1,1524	1,2452	0,00350
95	1,1315	1,2682	0,00370
100	1,1100	1,2929	0,00390

Einen Vergleich der früheren Bestimmungen mit den Resultaten von Lange gibt folgende Tabelle¹, wonach diese mit den Beobachtungen von Pierre und Drion bis zu + 70° gut übereinstimmen, während oberhalb dieser Temperatur Lange eine stärkere Volumzunahme als Drion ermittelte. Der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen SO₂ wächst stetig, aber langsam und erreicht bei etwa 95° den der Gase.

Tabelle III.

Temperatur °C	Pierre	Drion	Andréef	Lange
— 30	0,9511			0,9510
— 20	0,9656			0,9666
— 10	0,9828		0,9808	0,9828
0	1,0000	1,00000	1,0000	1,0000
+ 10		1,01806	1,0200	1,0181
20		1,03756	1,0408	1,0375
30		1,05865	1,0625	1,0586
40		1,08140	1,0853	1,0819
50		1,10607		1,1075
60		1,13311		1,1359
70		1,16300		1,1677
80		1,19664		1,2039
90		1,23516		1,2452
100		1,27958		1,2929

Über die zur Ermittlung der Zusammendrückbarkeit angestellten Versuche sei auf das Original verwiesen, die Resultate sind hier nur im Auszug wiedergegeben, wobei die Drucksteigerung der mit flüssiger SO₂ angefüllten Flasche beim Erwärmen um 1° in Atm. angegeben und hieraus der Zusammendrückbarkeitskoeffizient berechnet ist. Dieser steigt mit Zunahme der Temperatur und ist etwa ebenso groß wie der des flüssigen NH₃.

Temperatur °C	Beobachteter Druck Atm.	Drucksteigerung für 1° Atm.	Zusammen- drückbarkeits- koeffizient
12,6	6		
16,3	59	14,3	0,000132
13,5	10		
18,6	82	14,1	0,000135
10,6	26		
15,4	93	14,0	0,000134
64,9	21		
68,8	63	10,8	0,000271
87,9	23		
92,1	58,2	8,3	0,000467

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 301.

Füllungsgrad der Flaschen.

Zur Beurteilung der Explosionssicherheit der eisernen Flaschen ist zu berücksichtigen, daß nach den jetzigen Bestimmungen die Flaschen einen inneren Druck von 12 Atm. aushalten müssen. Die höchste zulässige Füllung ist 1 kg SO₂ = 0,8 l Fassungsraum. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts, der Tension und des Zusammendrückbarkeitskoeffizienten ergibt sich, daß die vorschriftsmäßig gefüllte Flasche bei 64,6° mit Flüssigkeit vollkommen angefüllt ist und den Prüfungsdruck von 12 Atm. bei 64,7° erreicht. Die Inanspruchnahme der Behälter auf zulässigen Druck zeigt Tabelle VIII, S. 48, woraus ersichtlich ist, daß die Behälter nicht über 64,7° erhitzt werden dürfen, weil andernfalls der Probedruck überschritten und die Gefahr der Zerspaltung der Flasche näher gerückt ist.

Prüfung auf Reinheit.

Die Gehaltsprüfung geschieht zweckmäßig durch titrimetrische Bestimmung einer abgemessenen Menge des Gases mit Jodlösung. Für die Untersuchung auf Beimengung von Wasser oder Öl kann die von Bunte und Eitner für flüssiges Ammoniak vorgeschlagene verschließbare Pipette verwendet werden¹, wobei eine abgewogene Menge flüssige SO₂ der Flasche direkt entnommen wird. Ein etwaiger Rückstand verbleibt nach Verdunstung der SO₂ in der Pipette, während der Wassergehalt der Gase durch vorgelegte Chlorcalciumröhren zurückgehalten und zur Wägung gebracht wird.

Von großem Interesse zur Beurteilung der Frage der Schädlichkeit einer Beimengung von Wasser und die daraus sich ergebende Korrosion in SO₂-Kältemaschinen ist die Beobachtung von Lange², welcher aus einer Kältemaschine, die zweifellos wasserhaltige SO₂ enthalten hatte, SO₂ mit 0,2 % und 0,45 % Wasser entnahm.

Die Antwort auf diese Frage dürfte nach Lange durch folgende Erklärung gegeben werden:

„Bei der Abkühlung des den Kompressor verlassenden heißen komprimierten Gases wird im oberen Teile des Kondensators mit der warmen flüssigen schwefligen Säure eventuell vorhandenes Wasser verflüssigt werden. Da nun die warme flüssige SO₂ nicht imstande sein wird, so viel Wasser zu lösen, wie die Säure von 15°, und

1) Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 303.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 595.

die spezifischen Gewichte von Säure und Wasser sich etwa wie 3:2 verhalten, so wird das Wasser auf der SO_2 schwimmen. Da ferner die durch die Kompression neu hinzukommenden Mengen gasförmiger Säure in derselben Weise abgekühlt werden, und der Kondensator als Vorratsgefäß stets bis zu gewisser Höhe gefüllt ist, so bleibt das Wasser stets oben auf der vorrätigen Säure, diese selbst fällt nach unten, und erst die so gereinigte Säure wird im Kondensator weiter gekühlt, ohne daß sie von neuem Gelegenheit hätte, sich vollständig mit Wasser zu sättigen. Da nun die Säure aus dem untersten Teile des Kondensators dem Verdampfer und von dort dem Kompressor zugeführt wird, so wird dieser stets verhältnismäßig reine Säure ansaugen. Der Kondensator der Schwefligsäureeismaschine bildet also geradezu einen Reinigungsapparat für die umlaufende Säure, nur muß die Möglichkeit gegeben sein, das angesammelte Wasser gelegentlich zu entfernen. Das beschriebene Spiel ist aber nur möglich bei reichlich bemessener Füllung. Ist zu wenig flüssige SO_2 in der Maschine, so wird zwar die Trennung vom Wasser im Kondensator noch eintreten können, schweflige Säure und Wasser werden aber gleichzeitig von der Maschine angesaugt werden, und der nachgewiesene Angriff der schwefligen Säure auf das Eisen kann leicht eintreten, besonders wenn die Kompression bei Temperaturen über 70° stattfindet.“

Die hauptsächlichste Verwendung der flüssigen SO_2 ist die für Kältemaschinen, wobei SO_2 gegenüber der Ammoniak- oder Kohlensäuremaschine gewisse Vorteile bietet, insbesondere für Schlächtereien und Betriebe, bei welchen etwa entweichende Gase auf die Qualität der mit den Gasen in Berührung kommenden Produkte, wie Nahrungsmittel, von Nachteil sein könnten, oder wenn für die Kondensator Kühlung nicht genügend kaltes Wasser zur Verfügung steht.

Schweflige Säure dient ferner in ausgedehntem Maße als Ersatz der bisher meist gasförmig erzeugten SO_2 zum Bleichen von organischen Stoffen, wie Stroh, Gewebe, Seide, Federn, Borsten, Graupen, Hopfen, sowie in der Leim- und Gelatinefabrikation, wobei jedoch die SO_2 gasförmig zur Anwendung gelangt. In der Sulfitcellulosefabrikation, bei welcher große Mengen sauren schwefligsauren Kalkes verwendet werden, stellt sich die direkte Herstellung der Sulfitlauge zwar billiger, doch können schwache Laugen durch Verwendung der hochprozentigen reinen Gase leicht auf den erforderlichen Gehalt an SO_2 gebracht werden

Ebenfalls in gasförmigem Zustande findet SO_2 vielfache Anwendung bei der Saturation der Zuckersäfte, wobei diese neutralisiert und der Kalk als schwer löslicher einfach schwefligsaurer Kalk ausgefällt wird und gleichzeitig die Zuckersäfte gebleicht werden.

Ein Ersatz der meist gasförmig angewandten SO_2 -Bleiche, sowie die Verwendung der SO_2 -Gase zur Desinfektion durch die aus der flüssigen SO_2 durch Vergasung erhaltenen reinen SO_2 -Gase ist infolge der höheren Konzentration und durch die leichte Regulierbarkeit des Gastromes vielfach üblich. Als Feuerlöschmittel für geschlossene Räume dienen ferner Behälter mit flüssiger SO_2 und CO_2 , die auch zur Tötung von Ratten in Schiffsräumen verwendet werden. Ein Gemisch von flüssiger SO_2 und CO_2 , welches früher als Flüssigkeit Pictet in einfachem Molekularverhältnis in den Handel gebracht und für Kühlmaschinen als Kälteflüssigkeit angewandt wurde, soll eine erheblich niedrigere Dampfspannung besitzen, als man nach der Zusammensetzung annehmen sollte, doch hat sich jene Flüssigkeit zu diesen Zwecken keine dauernde Verwendung sichern können.

Ammoniak NH_3 .

Vorkommen und Bildung.

Als Ausgangsmaterial für Ammoniak kommen in erster Linie die Destillationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Stoffe, insbesondere der Steinkohle, in Betracht.

Sowohl bei der Leuchtgasfabrikation, als auch bei der Kokerei werden durch Abkühlung und durch Waschen der Gase große Mengen Ammoniak als sogenanntes Gaswasser oder Ammoniakwasser erhalten. Aus diesen wässerigen Lösungen, welche das Ammoniak zum größten Teil in Form von Karbonaten und Sulfiden gelöst enthalten, wird das Ammoniak entweder durch Erhitzen mit Wasserdampf unter Zusatz von Kalk und darauffolgender Absättigung der Dämpfe durch Säure in Form seiner Salze oder durch Abkühlung derselben als hochkonzentrierte wässrige Lösung gewonnen, doch ist es auch möglich, Gaswasser unmittelbar auf reines NH_3 zu verarbeiten.

Alle Ammoniaksalze werden durch Erhitzen der wässerigen Lösungen mit Alkalien oder den Oxyden der alkalischen Erden,

wozu meist gebrannter Kalk verwendet wird, zerlegt, wodurch Ammoniak frei wird. Zur Reindarstellung und Isolierung des Ammoniaks ist es notwendig, etwa andere gleichzeitig im Rohmaterial vorkommende flüchtige Bestandteile, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, in irgend einer Form zu binden, so daß reines NH_3 in Gasform erhalten wird. Neben dem Gaswasser der Gasanstalten und Kokereien können alle NH_3 -haltigen Flüssigkeiten, wie Fäkalien, gefaulter Harn, gewisse Abwässer von Schlächtereien, sowie die bei der Verarbeitung der Melasse erhaltenen Kondensationsprodukte zur Gewinnung von NH_3 verarbeitet werden. Meist genügt ein Erhitzen mit Kalk, um das NH_3 aus den Lösungen frei zu machen.

Herstellung von reinem Ammoniak aus dem Gaswasser der Gasanstalten und Kokereien.

Das Gaswasser, welches als Nebenprodukt dieser Fabrikationen erhalten wird, enthält das NH_3 in der Hauptmenge als Karbonat, Sulfid und in Verbindung mit Sulfoeyanwasserstoff als Rhodanammonium, neben geringen Mengen sogenannter fixer Salze, als Chlorid und Sulfat. Der NH_3 -Gehalt schwankt je nach Art der verwendeten Steinkohle zwischen 16 bis 25 g NH_3 im Liter. Durch Erhitzen des Gaswassers mit einer nach der Zusammensetzung des Gaswassers zuvor bestimmten Menge Ätzkalk, welcher meist in Form von Kalkmilch dem Gaswasser beigemischt wird, werden CO_2 und H_2S an Kalk gebunden und die fixen Salze zerlegt, wobei das NH_3 in Freiheit gesetzt und durch Erhitzen ausgetrieben wird. Das Destillat bzw. das durch Abkühlung der ammoniakalischen Dämpfe erhaltene wässrige Kondensat ist je nach Bemessung der zur Destillation verbrauchten Kalkmengen eine konzentrierte wässrige Lösung von NH_3 , oder nach Entfernung der mit den Ammoniakgasen entweichenden Wasserdämpfe konzentriertes Ammoniakgas, welches in Wasser gelöst werden kann und den Salmiakgeist des Handels darstellt, oder die NH_3 -Gase werden vollkommen von Wasserdampf befreit, gereinigt und direkt durch Kompressoren zur Verflüssigung gebracht. Da die Apparate, in welchen die Verarbeitung dieser Rohstoffe zur Gewinnung von reinem NH_3 stattfindet, immerhin nicht ganz einfacher Natur sind, so kann es, wenn es sich darum handelt, einen jederzeit leicht zugänglichen Rohstoff auf verflüssigtes Ammoniak zu verarbeiten, zweckmäßig sein, die wässrige Lösung des Ammoniaks, den Salmiakgeist oder Ammoniaksalzlösungen zu verarbeiten. Bei Ver-

wendung des Sulfats entstehen beim Behandeln mit Kalk große Mengen Gips, deren Beseitigung umständlich ist. Für diese Fälle ist ein Kochen der Lösungen mit Kalkmilch in Rührwerken mit Gasabzugsrohr notwendig. Die Konzentration muß derart gewählt werden, daß die beim Vermischen mit Kalk erhaltenen Flüssigkeiten genügend dünnflüssig sind, um durch Rührwerke unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf in Bewegung gehalten zu werden. Zweckmäßiger ist es jedoch für solche Fälle, direkt die wässrige Lösung, den Salmiakgeist, gelinde zu erwärmen, wodurch das gesamte darin enthaltene NH_3 in Gasform erhalten wird. Der Siedepunkt des handelsüblichen Salmiakgeistes vom spezifischen Gewicht 0,910 entsprechend 25 % NH_3 ist 38° , es genügt also eine nur mäßige Erwärmung, am besten durch Einleiten von direktem Dampf, um einen leicht regulierbaren Strom von NH_3 -Gas zu erhalten, welcher vor der Verflüssigung in mit gebranntem Kalk oder Chlorcalcium gefüllten Trockenzylindern von Wasser befreit werden muß. Für diese ebenso einfache wie ökonomische Arbeitsweise wird der Salmiakgeist in sogenannten Destillierkolonnen, Dephlegmatoren, wie sie zur Rektifikation von Benzol und Alkohol üblich sind, erhitzt; durch Regulierung des Dampfzutritts ist es leicht möglich, die aus der Destillierkolonne entweichenden Ammoniakgase durch die von neuem zufließende Menge Salmiakgeist so weit abzukühlen, daß die Gase mit einer Temperatur von 25 bis 30° austreten und nur minimale Mengen Wasser enthalten, welche, wie bereits erwähnt, entfernt werden können. Um aus Gaswasser unmittelbar in einem Arbeitsvorgang reines NH_3 -Gas zu erhalten, werden meist kontinuierlich arbeitende, sogenannte Kolonnenapparate angewandt. In diesen wird das Gaswasser, dessen NH_3 - und CO_2 -Gehalt zuvor bestimmt wurde, mit einer zur Bindung der CO_2 und des H_2S nötigen Menge Kalkmilch versetzt und das NH_3 durch darauffolgendes Erhitzen mit Dampf ausgetrieben, wobei die mit den entweichenden Ammoniakgasen austretenden Wasserdämpfe zur Vorwärmung des Gaswassers dienen. Der Kalkzusatz muß so bemessen sein, daß außerdem auch die fixen Salze zerlegt und ein kleiner Überschuß an Ätzkalk vorhanden ist. Neben den mannigfachen Apparaten, wie sie von Lunge¹ ausführlich beschrieben sind, sei hier ein Apparat nach Dr. Feldmann, Bremen beschrieben, bei welchem die bekannte Tatsache praktisch ausgenutzt ist, einen erheblichen Teil der an

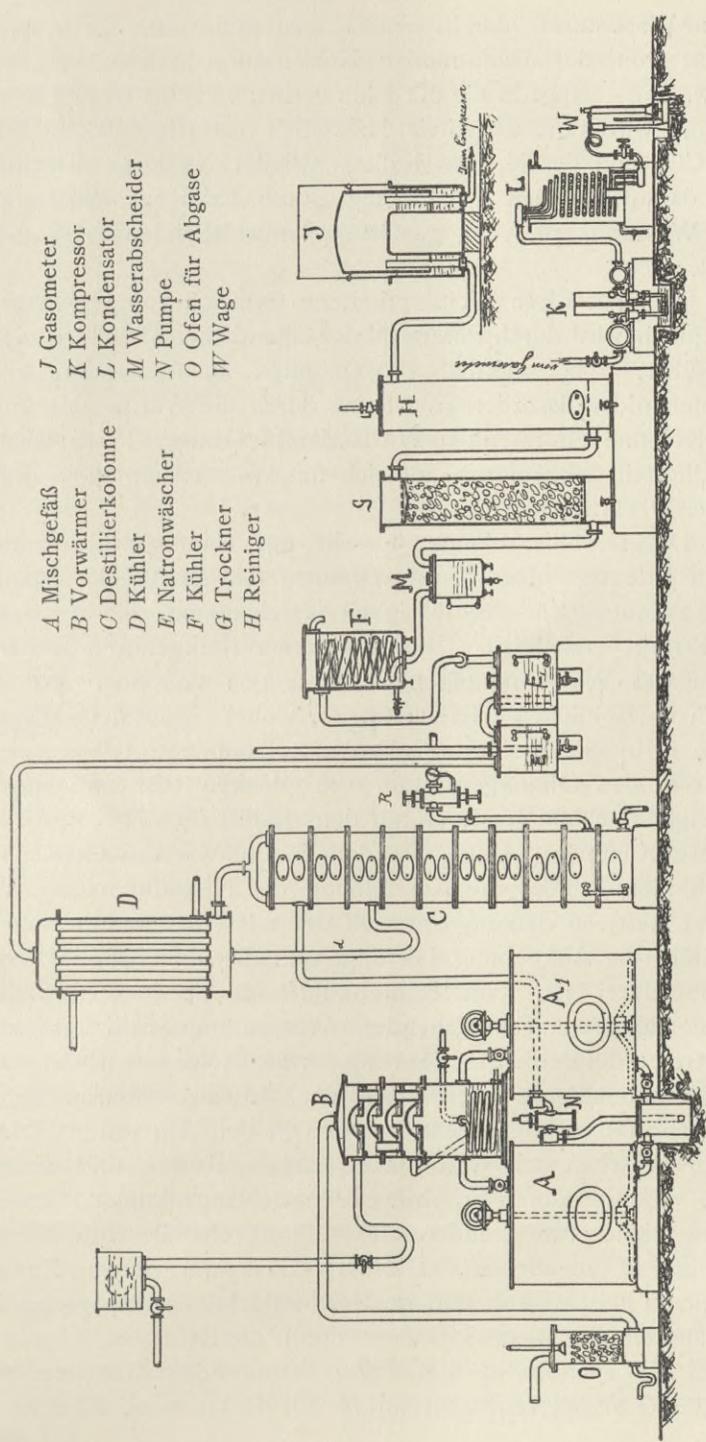
1) Die Industrie d. Steinkohlenteers u. Ammoniaks, 2. Bd., 4. Aufl. 1900.

Ammoniak gebundenen CO_2 und des H_2S aus dem Gaswasser durch vorherige Erwärmung abzuscheiden, was am zweckmäßigsten durch die aus der Destillierkolonne entweichenden Dämpfe oder durch direkten Dampf geschieht. Bei Erwärmung von Rohgaswasser, wie es in den Gasanstalten erhalten wird, entweichen zunächst bei Temperaturen oberhalb 90° Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, während der Hauptanteil des Ammoniaks im Gaswasser gelöst bleibt. Werden diese entweichenden Gase durch das zufließende kalte Gaswasser gewaschen, so wird etwa mitgerissenes NH_3 im Gaswasser zurückgehalten, CO_2 und H_2S treten gasförmig aus. Es gelingt auf diese Weise, bis zu 50 % der Kohlensäure und einen großen Teil des Schwefelwasserstoffs abzuscheiden und hierdurch bei der darauffolgenden Destillation eine erhebliche Ersparnis an Kalk zu erzielen. Der Kalkzusatz bei der Destillation von Gaswasser zur Gewinnung von reinem NH_3 ist deshalb bedeutend, weil sämtliche Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff, welche nicht vor der eigentlichen Destillation abgeschieden wurden, in irgend einer Form an Kalk gebunden werden muß und außerdem sämtliche Ammoniaksalze durch Kalk zerlegt werden müssen. In Fig. 19 ist ein derartiger Apparat nach Feldmann, wie er von der Firma Julius Pintsch, Berlin ausgeführt wird, schematisch dargestellt.

Dieser besteht im wesentlichen aus einem Vorwärmer zur Entfernung der Hauptmenge CO_2 und H_2S , den Mischrührwerken zur Bindung restlicher Mengen CO_2 , sowie H_2S an Kalk, und der eigentlichen Destillierkolonne, in welcher das Gemisch von Gaswasser und Kalkmilch durch Dampf erhitzt wird, woran sich die Kühler und Reiniger für die entweichenden NH_3 -Gase anschließen.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Das aus dem Hochbehälter zufließende, vorher von Teer befreite Gaswasser gelangt zum zweiteiligen Vorwärmer *B*, dieser besteht aus dem unteren Teil, in welchem das Gaswasser durch eine Dampfschlange so weit erhitzt wird, daß in der Hauptmenge nur Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweicht, während etwa mitgeführte Mengen gasförmigen Ammoniaks durch das im Oberteil von *B* zufließende kalte Gaswasser auf dem Wege durch den mit Glocken versehenen Kolonnenoberteil des Vorwärmers *B* wieder gelöst werden. Gleichzeitig wird hierbei das Gaswasser vorgewärmt, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen als Abgase nach vorhergehender Verbrennung des Schwefelwasserstoffs im Ofen *O*, oder nach Entfernung derselben durch Berieseln mit Wasser in



- A Mischgefäß
- B Vorwärmer
- C Destillierkolonne
- D Kühler
- E Natronwäscher
- F Kühler
- G Trockner
- H Reiniger
- J Gasometer
- K Kompressor
- L Kondensator
- M Wasserabscheider
- N Pumpe
- O Ofen für Abgase
- W Wage

Fig. 19.

einem Waschturm oder in einem Eisenoxydreiniger. Das auf diese Weise von der Hauptmenge Kohlensäure befreite vorgewärmte Gaswasser gelangt in die mit Rührwerken versehenen Kessel *A* und *A*₁ und wird dort mit so viel Kalkmilch versetzt, daß eine Bindung der CO_2 und des H_2S an Kalk stattfindet, wodurch dieselben bei der darauffolgenden Behandlung durch Erhitzen des Gemisches mit Wasserdampf vom gasförmig entweichenden NH_3 getrennt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Gemisch von Gaswasser und Kalkmilch wird durch Pumpe *N* der eigentlichen Destillierkolonne *C* zugeführt, wobei sämtliches Ammoniak, auch das der beim Erwärmen nicht dissoziierbaren Salze durch die Wärme des unten in die Kolonne eintretenden Wasserdampfes ausgetrieben wird, und im Oberteil der Kolonne zugleich mit Wasserdämpfen in den Gaskühler *D* entweicht.

Die Destillierkolonne besteht aus einer Anzahl Kammern, deren jede mit einer Anzahl Glocken für den Gasdurchgang und Überlaufstutzen für die Flüssigkeit versehen sind, wie in Kolonne *B* im Schnitt ersichtlich. Das Gaswasser-Kalkgemisch fließt dem Ammoniak-Wasserdampfgemisch entgegen von oben nach unten durch die seitlichen Überlaufstutzen, wobei es auf dem Wege nach unten in inniger Berührung mit Wasserdampf bleibt, welcher durch die zentralen Öffnungen unter die Glocken tritt und durch die Flüssigkeitsschicht hindurch mit dem gasförmigen NH_3 in die nächst höhere Kammer gelangt. In dem Maße, wie das Gemisch nach unten fließt, findet die Austreibung des NH_3 durch den Wasserdampf statt, so daß im Unterteil der mit Wasserstand versehenen Kolonne die Abkochung beendigt und die abfließende Flüssigkeit ammoniakfrei ist. Im Röhrenkühler *D* werden die mit den Ammoniakgasen entweichenden Wasserdämpfe niedergeschlagen und treten durch die Schleife *d* wieder zur Kolonne zurück, während die Ammoniakgase oben austreten. Etwaige Spuren Schwefelwasserstoff und Kohlensäure werden in den Apparaten *E* und *E*₁ durch Waschen mit Natronlauge zurückgehalten und die reinen Gase weiterhin durch Frischwasser im Schlangenkühler *F* abgekühlt, wobei sich etwa kondensierte Flüssigkeitsteile im Wasserabscheider *M* ansammeln. Die NH_3 -Gase werden zur Zurückhaltung von Feuchtigkeit und der leicht flüchtigen empyreumatischen Bestandteile aus dem Gaswasser durch ein Reinigersystem geleitet, wobei sie zylindrische mit Chlorcalcium oder Ätznatron gefüllte Gefäße *G* passieren, während *H* mit Holz- oder Knochenkohle

gefüllt ist. Von hier gelangen die Gase zum Gasometer *J*, aus welchem der in Fig. 19 angedeutete zweistufige Kompressor *K* die Gase ansaugt, durch Kompression verdichtet und im Kondensator *L* durch Wasserkühlung in die flüssige Form überführt, worauf das verflüssigte Ammoniak in die auf der Wage *D* befindlichen Behälter abgefüllt wird.

Die richtige Menge des Kalkzusatzes, welcher nach Ablöschen des Kalkes in besonderen Apparaten in Form von Kalkmilch dem Gaswasser beigemischt wird, wird durch eine Probeentnahme des Inhalts von *A* festgestellt, wobei eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Chlorcalciumlösung keine Ausscheidung von kohlen-saurem Kalk ergeben darf. Der durch die Umsetzung entstandene kohlen-saure Kalk bleibt in der Flüssigkeit suspendiert und wird in der Kolonne durch die von unten aufströmenden Dämpfe in den einzelnen Abteilungen in Bewegung erhalten, so daß er nach beendigter Destillation mit dem Abwasser in Klärgruben abfließt, wo er als grüner Kalkschlamm zurückbleibt. Beim längeren Arbeiten setzt sich ein Teil des Kalkbreies an den Wandungen der Kolonne fest und führt hierdurch leicht zu Verstopfungen der Überläufe in den Kammern, welche zwar, durch im Mantel befindliche Deckel zugänglich gemacht, von Kalkkrusten gereinigt werden können, immerhin ist bei kontinuierlicher Arbeit eine vollständige Reinigung der Apparate nach mehrmonatiger Betriebsdauer erforderlich.

Neben dieser hier schematisch wiedergegebenen Anordnung, welche in einfachster Form die Gewinnung von reinem NH_3 in einer Operation zeigt, können die hier geschilderten Arbeitsvorgänge mannigfach vervollständigt werden, da es behufs Verflüssigung des Ammoniaks notwendig ist, von vornherein jede Anwesenheit von Luft in den Apparaten auszuschließen. Fernerhin erscheint es angebracht, das zur Destillation gelangende Gaswasser durch die Wärme der aus der Destillationskolonne abziehenden NH_3 -Gase und Wasserdämpfe so weit vorzuwärmen, daß nahezu die zur Abscheidung der CO_2 nötige Temperatur erreicht wird und eine weitere Erhitzung durch Heißdampf im Apparat *B* nur in geringem Maße notwendig ist. In Anbetracht der großen bis zum Siedepunkt zu erhitzenden Wassermengen ist ebenfalls eine Rückgewinnung der Wärme des mit 100° abfließenden abgekochten Wassers durch Vorwärmung des Gaswassers zu erstreben.

Zur Verarbeitung von Gaswasser und Gewinnung von Ammoniak hat insbesondere die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft eine Reihe verschiedener Apparatekonstruktionen zur Aus-

führung gebracht, weshalb auf diese verwiesen werden kann, da eine Wiederholung der Beschreibung derselben über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Besonderes Interesse verdient jedoch die von der Firma P. Mallet, Paris, ausgeführte Anordnung, weil hierbei auch konzentrierte Ammoniaklösungen in einer mit Rührwerk versehenen Kolonne kontinuierlich verarbeitet werden können und dadurch die lästigen Abscheidungen von Kalkkrusten im Innern der Destillierapparate vermieden werden. Eine derartige Anlage ist in Fig. 20

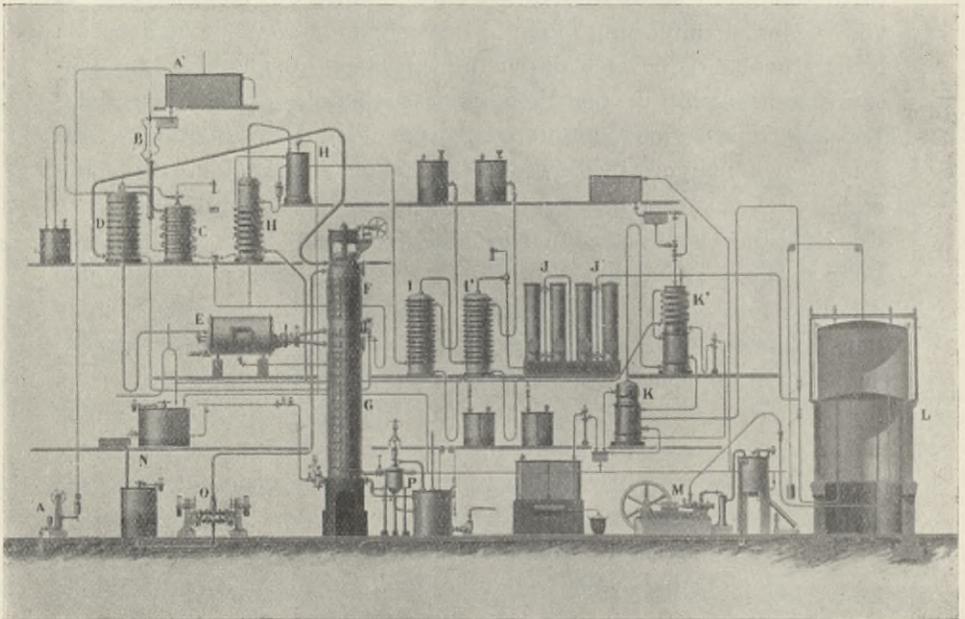


Fig. 20.

wiedergegeben; sie besteht im wesentlichen aus der Kolonne *FG*, welche in ihrer gesamten Höhe ein Rührwerk enthält, durch welches während der Destillation die Vermischung des Gaswassers mit Kalk eine sehr gleichmäßige wird und Verstopfungen innerhalb der Kolonne durch Absetzen von Kalk ausgeschlossen sind. In Fig. 20 ist *A A¹* eine Pumpe und Vorratsbehälter für Gaswasser, letzteres fließt durch eine Reguliermeßvorrichtung *B* dem Vorwärmer *C* zu, worauf es in diesem Apparat und dem darauffolgenden Zersetzer *D* durch die von der Kolonne abziehenden heißen Gase soweit vorgewärmt wird, daß ein großer Teil der im Gaswasser an Ammoniak gebundenen Kohlensäure und des

Schwefelwasserstoffs gasförmig entweicht, während das Ammoniak im Gaswasser gelöst bleibt. Vom Zersetzer *D* gelangt das so vorbereitete Gaswasser in das horizontale Kalkmischrührwerk *E*, wo eine innige Durchmischung des Gaswassers mit der zur Bindung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs, sowie der zur Zersetzung der fixen Salze nötigen Menge Kalkmilch stattfindet. Die Kalkmilch wird in den beiden übereinanderstehenden Gefäßen *N* mit Rührwerk durch Ablöschen von gebranntem Kalk mit Wasser bis zur gleichmäßigen Stärke von etwa 15° Bé. bereitet und durch Pumpe *O* dem Oberteil der Kolonne *F* zugeführt. Die Destillierkolonne ist zweiteilig; im oberen Teil *F*, welcher nur mit Kalkmilch beschickt wird, werden die von dem unteren Teil der Destillierkolonne *G* kommenden Ammoniakgase behufs Zurückhaltung etwaiger Kohlensäure und Schwefelwasserstoff mit Kalkmilch in innige Berührung gebracht, so daß nur die heißen mit Wasserdampf gesättigten Ammoniakgase aus dem Oberteil von *F* nach *D* entweichen und dort durch das im entgegengesetzten Sinne zufließende Gaswasser abgekühlt werden, während die Kalkmilch von *F* dem Mischgefäß *E* zufließt, wo sie sich mit dem von *D* kommenden Gaswasser vermischt. Das durch den gebildeten kohlen-sauren Kalk breiartig gewordene Gemenge fließt von hier zur eigentlichen Destillierkolonne *G*, welche ebenfalls aus einzelnen Kammern besteht, und wird dort von oben nach unten fließend durch den unten eintretenden Dampf aufgeköcht, während die Ammoniakgase zugleich mit Wasserdampf im Innern der Kolonne von unten nach oben aufsteigen. Eine mit Rührflügeln versehene Welle hält das Flüssigkeitsgemisch in steter Bewegung, wodurch das Freiwerden des Ammoniaks begünstigt und die Ansammlung von Kalkschlamm im Innern der Kammern vermieden wird. Der Abfluß des abgekochten Gaswassers wird durch den Schwimmer *P* geregelt. Nachdem die NH_3 -Gase die Apparate *D* und *C* passiert haben, werden sie in den Kühlern *H* und *H*¹ mit frischem Wasser gekühlt, wobei die aus den Gasen abgeschiedenen Flüssigkeitsmengen ununterbrochen zur Kolonne zurückgeführt werden und dort durch Erhitzen das NH_3 wieder abgeben, während das von Wasserdampf befreite Ammoniakgas durch die mit Natronlauge und Öl berieselten Reinigerkolonnen *I* und *I*¹ zu den Reinigungszyllindern *J* und *J*¹ gelangen. In diesen werden die letzten Anteile Feuchtigkeit durch Ätznatron oder gebrannten Kalk, sowie die empyreumatischen Bestandteile durch Holzkohle aus dem Ammoniak entfernt. Das aus *J*¹ gasförmig entweichende Ammoniak ist frei von CO_2 , H_2S

und Wasserdampf und wird entweder zur Bereitung von Salmiakgeist in den Apparaten K und K^1 durch Absorption in destilliertem Wasser gelöst oder zum Gasometer L geführt, von wo der Kompressor M die Gase zur Kompression ansaugt und im darauf folgenden Kondensator verflüssigt. Ein derartiger Kompressor, wie er von der Sürther Maschinenfabrik ausgeführt wird, ist in Fig. 21 abgebildet. Die Apparate für die Verarbeitung des Gaswassers sind aus Gußeisen gebaut, die Reinigungsapparate aus Schmiedeeisen, für die Rohrleitungen können schmiedeeiserne Leitungen verwendet werden, doch sind dort, wo die rohen nicht von Schwefelwasserstoff befreiten Gase mit dem Material in direkte Berührung kommen, gußeiserne Leitungen der größeren Haltbarkeit wegen vorzuziehen. Für Ventile und Hähne können nur eiserne Materialien verwendet werden.

Bei richtiger Bemessung des Kalkzusatzes, wovon immer ein geringer Überschuß vorhanden sein muß, wird eine regelmäßige Abkochung des Wassers bis auf 0,05 bis 0,1 g NH_3 im Liter erreicht. Der Druck in den Apparaten und die regelmäßige Dampfzuführung wird durch Manometer kontrolliert; derselbe erreicht noch nicht 0,5 Atm., es kann also mit Dampf von sehr niedriger Spannung gearbeitet werden.

Der in Fig. 21 abgebildete zweistufige Ammoniakkompressor¹ besitzt je zwei Saug- und zwei Druckventile, mit gemeinschaftlicher Saug- und Druckleitung für je ein Ventilpaar. Die Ventilgehäuse sind zu beiden Seiten des Zylinders angeordnet, während der Antrieb von einer gemeinschaftlichen Kurbelwelle aus durch Riemen erfolgt. Die im Niederdruckzylinder komprimierten Gase, welche durch die Saugleitung aus dem Gasometer angesaugt werden, gelangen nach der Kompression im ersten Zylinder zur Abkühlung in einen zwischen den beiden Zylindern angeordneten Wasserkühler, wobei den in der Rohrschlange zirkulierenden Gasen die Kompressionswärme entzogen wird. Die bis etwa 3 Atm. komprimierten Gase treten nun in den zweiten Kompressionszylinder und werden dort so weit verdichtet, daß bei Abkühlung der Gase durch Wasser in dem aus einer dreifachen eisernen Rohrschlange gebildeten Kondensator die Verflüssigung bei etwa 8 Atm. erfolgt. Der Zylindermantel ist mit Wasserkühlung versehen. Die Abdichtung der Kolbenstange erfolgt durch die Stopfbüchse, die Ventile sind meist in der Art stählerner Tellerventile mit Feder-

1) Bauart Sürther Maschinenfabrik.

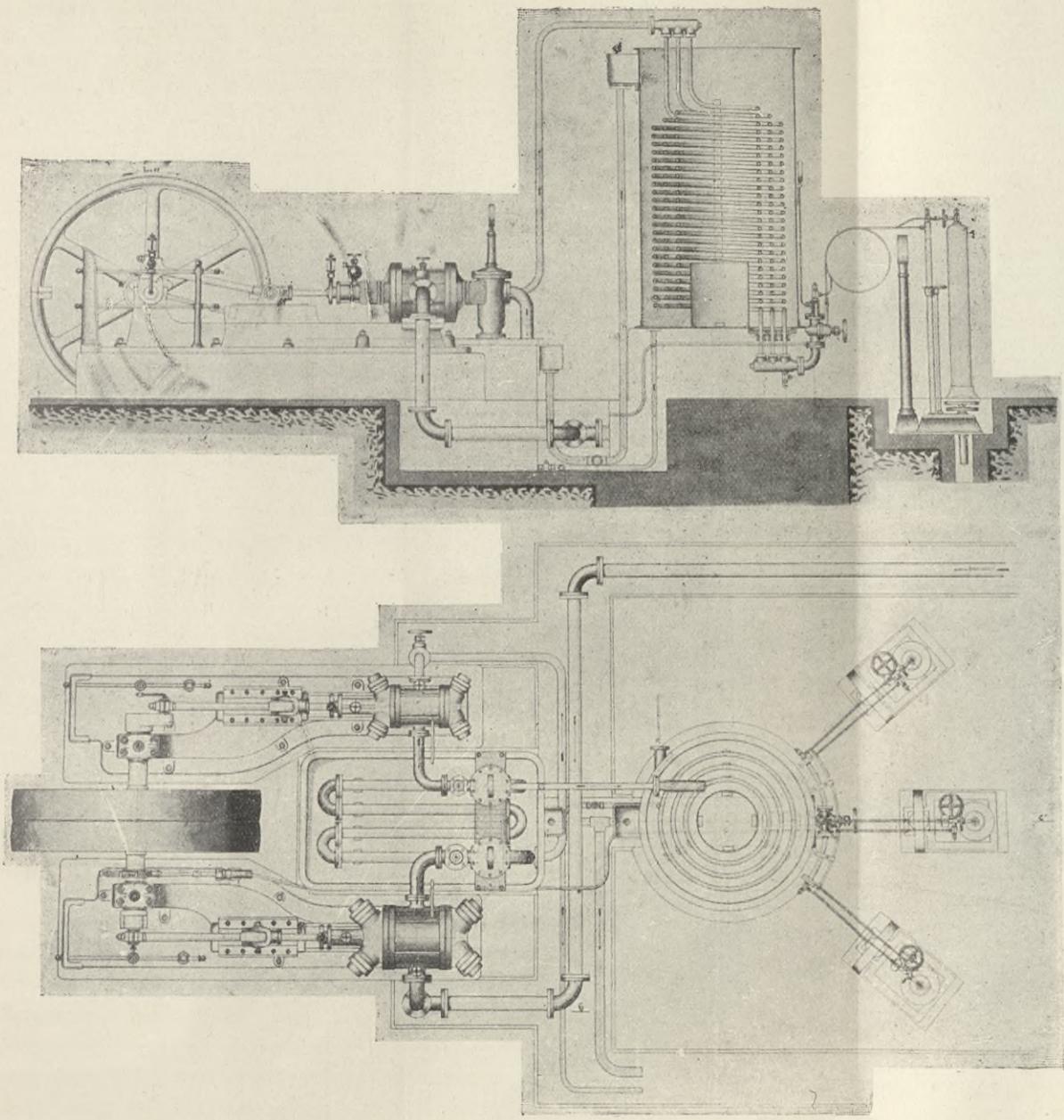


Fig. 21.

belastung ausgeführt. Sämtliche Teile des Kompressors, soweit sie mit NH_3 in Berührung kommen, bestehen aus Eisen oder Stahl, die Schmierung erfolgt durch nicht verseifbares Kompressoröl. Etwaige in das Innere des Zylinders gelangenden Ölteile müssen aus den Gasen vor dem Eintritt in die Kondensatorschlange durch einen Ölabscheider entfernt werden, weil andernfalls die Kühlwirkung durch Verschmutzen der Rohrwandungen behindert und hierdurch ein höherer Druck zur Verflüssigung notwendig wird. Durch die bei dieser Ausführung auf zwei Zylinder verteilte Arbeitsanordnung bleibt die Temperatur während des Kompressionsvorganges erheblich niedriger als bei der vielfach üblichen Verflüssigung in einer Stufe. Dies ermöglicht eine besonders einfache Ausführung der Stopfbüchse und zugleich eine sichere Abdichtung derselben, sowohl zur Vermeidung des Entweichens von NH_3 als auch gegen das Eindringen von Luft während der Ansaugperiode.

Die Verteilung der Gase auf die drei Rohrschlangen des Kondensators erfolgt durch gemeinschaftliche Sammelstücke, welche auch beim Austritt das verflüssigte Gas wieder zu einer gemeinschaftlichen Leitung vereinigen. Während der Zulauf des Kühlwassers unten erfolgt, tritt das komprimierte Gas oben ein und verläßt als verflüssigtes NH_3 den Kühler, von wo es mittels Federrohr in die eisernen, vorher luftfrei gemachten Flaschen abgefüllt wird. In der Zeichnung sind 3 Wagen mit je einer Flasche angegeben. In Verbindung mit jedem Zylinder befindet sich ein Manometer nebst Sicherheitsventil, welches in Tätigkeit tritt, sobald der zulässige Druck, sei es durch Versagen der Ventile oder durch Verstopfung der Rohrleitung oder durch ungenügende Entnahme des verflüssigten NH_3 , überschritten wird.

Eigenschaften.

Das verflüssigte Ammoniak, auch flüssiges Ammoniak genannt, stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft rasch verdunstet. Die Tension beträgt bei $+15^{\circ} = 7,14$ Atm. (Regnault), die Dichte bei $+15^{\circ} = 0,6138$ (Lange), der Siedepunkt ist $= -38,5^{\circ} 752$ mm (Regnault).

Die Verdampfungswärme des flüssigen NH_3 beträgt bei $+16^{\circ} 297,38$ Kalorien. Die kritische Temperatur ist $= +130^{\circ}$, der kritische Druck $= 115$ Atm., der Ausdehnungskoeffizient bei $+15^{\circ} = 0,00225$. Im Gegensatz zu flüssiger Kohlensäure besitzt flüssiges NH_3 ein großes Lösungsvermögen für anorganische und organische Salze, sowie für Alkalimetalle, mit letzteren unter Bildung

der Metallammoniumverbindungen bzw. der Alkalamide, von denen besonders das Natriumamid bei der synthetischen Herstellung des Indigos in großen Mengen verbraucht wird.

Die Angaben über den Siedepunkt des verflüssigten NH_3 schwanken erheblich, was in erster Linie auf den Umstand zurückzuführen sein dürfte, daß bei den von verschiedenen Beobachtern festgestellten Angaben eine erhebliche Unterkühlung des flüssig gebliebenen Anteils stattgefunden hatte. Sie schwanken von $-33,7^\circ$ Bunsen, Loir & Drion bei 760 mm $-35,7^\circ$, Lange $-33,7^\circ$, bis $-38,5^\circ$ Regnault. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch das verflüssigte Gas lassen sich Temperaturen von -80° erhalten, bei -75° erstarrt die Flüssigkeit teilweise zu weißen durchscheinenden Kristallen, welche spezifisch schwerer als flüssiges NH_3 sind, der Schmelzpunkt dieser Kristalle liegt bei $-75,5^\circ$. Über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des verflüssigten NH_3 liegen eine große Reihe interessanter Versuche vor, deren Ergebnisse von J. Bronn zusammengestellt und mit vielseitigen Erläuterungen in dem Werke „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel“¹ übersichtlich vereinigt sind. Die hierauf bezüglichen Originalarbeiten, welche sich teilweise in einzelnen, dem technischen Chemiker weniger leicht zugänglichen Zeitschriften befinden, sind im Auszug in diesem Buche bis zum Jahre 1904 vereinigt, so daß für eine eingehendere Beschäftigung insbesondere mit den chemischen Eigenschaften des verflüssigten NH_3 auf dieses Werk verwiesen sei.

Für die dort beschriebenen Untersuchungen wurde teilweise reines Ammoniak, teilweise das verflüssigte NH_3 des Handels benutzt, so daß für die Mehrzahl der dem technischen Chemiker vorkommenden Fragen durch Versuche ermittelte Zahlen zur Verfügung stehen.

Ohne Anwendung von Druck verflüssigt sich gasförmiges NH_3 bei -40° bis -50° . Unter dem Druck der Atmosphäre läßt sich durch teilweise Verdunstung abgekühltes NH_3 längere Zeit als Flüssigkeit aufbewahren. Nach Bunsen liegen die Siedepunkte

bei 1 Atm.	bei	$-36,8^\circ$,
„ 2 „	„	-25° ,
„ 3 „	„	$-14,5^\circ$,
„ 4 „	„	$-5,0^\circ$,
„ 5 „	„	$+1,5^\circ$,
„ 6 „	„	$+6,5^\circ$.

1) Verlag von Jul. Springer. Berlin. 1905.

Über das spezifische Gewicht des flüssigen NH_3 sind eine Reihe teilweise voneinander abweichender Angaben vorhanden, welche von Lange¹ eingehend geprüft und nach der bei der schwefligen Säure bereits beschriebenen Methode neu bestimmt wurden.

Lange bestimmte zunächst den Druck des verflüssigten NH_3 bei Temperaturen von $+15^{\circ}$ bis 100° , die beobachteten Werte sind in folgender Tabelle I² wiedergegeben und mit den Angaben von Regnault in Vergleich gesetzt.

Tabelle I.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Absol. Druck in Atm.		Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Absol. Druck in Atm.	
	Lange	Regnault		Lange	Regnault
15	5,8		55	23,0	
20	7,5	8,4	60	26,3	25,6
25	9,0		65	30,0	
30	10,5	11,5	70	34,0	32,5
35	12,5		75	38,2	
40	14,8	15,2	80	43,0	40,6
45	17,4		85	48,8	
50	19,9	20,0	90	54,0	50,1

Über die Ausführung dieser Bestimmungen sei auf das Original verwiesen und hier nur so viel erwähnt, daß die mit einem bestimmten Gewicht gefüllte Stahlflasche in einem Wasserbade langsam in der Weise erwärmt wurde, daß die Temperatur auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau eingestellt werden konnte. Eine Drucksteigerung von 1 Atm. innerhalb $\frac{1}{10}^{\circ}$ Temperaturintervall wurde hierbei als der Punkt, bei welchem die Flasche vollständig mit Flüssigkeit gefüllt war, betrachtet. In diesem Augenblick wird die Temperatur und der Druck beobachtet, das Ventil der Flasche geschlossen und durch Wägung die in der Flasche befindliche Gewichtsmenge des verflüssigten Gases festgestellt. Da der Wasserinhalt genau bekannt ist, so läßt sich aus den erhaltenen Zahlen auf einfache Weise das spezifische Gewicht ermitteln. Die erhaltenen Zahlen seien in umstehender Tabelle II wiedergegeben.³

1) Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Ind. 1898, 39.

2) Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Ind. 1898, 42.

3) Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Ind. 1898, 43.

Tabelle II.

Temperatur	Überdruck	Füllung der Flasche	Inhalt der Flasche	Spezifisches Gewicht
°C	Atm.	g NH ₃	l	
14,7	5—8	719,5	1,1716	0,6141
19,4	6—8	711,6	1,1719	0,6072
23,9	8—10	704,1	1,1721	0,6007
28,4	9—10	696,3	1,1724	0,5939
32,6	10 ¹ / ₂ —13	688,9	1,1726	0,5875
36,7	12 ¹ / ₂ —14	681,0	1,1728	0,5807
40,8	14—15	673,2	1,1731	0,5739
44,7	17—18	665,6	1,1734	0,5672
48,6	18 ¹ / ₂ —19 ¹ / ₂	658,0	1,1736	0,5606
52,5	21—22	650,3	1,1739	0,5540
56,4	23 ¹ / ₂ —25	642,5	1,1742	0,5472
60,2	26—27	634,6	1,1744	0,5404
63,6	28 ¹ / ₂ —29 ¹ / ₂	627,3	1,1747	0,5340
71,6	35—36	609,0	1,1754	0,5181
75,8	39—40	599,1	1,1757	0,5096
78,8	42—44	591,9	1,1760	0,5033
81,8	46—47	584,2	1,1763	0,4966
84,7	49—50	576,4	1,1766	0,4899
90,2	55 ¹ / ₂ —56 ¹ / ₂	561,6	1,1770	0,4771
97,8	65 ¹ / ₂ —66 ¹ / ₂	539,0	1,1778	0,4576

Tabelle III.

Temperatur	Füllung der Flasche	Inhalt der Flasche	Spezifisches Gewicht
°C	g NH ₃	l	
—49	812,0	1,1694	0,6943
—35	793,0	1,1694	0,6781
—32,5	788,5	1,1695	0,6742
—31,2	786,0	1,1696	0,6720
—25	777,9	1,1698	0,6650
—16,2	764,6	1,1702	0,6534
—10,2	759,5	1,1705	0,6488
—6	750,2	1,1707	0,6408
0	742,4	1,1709	0,6341
6	732,7	1,1712	0,6256
7,9	728,0	1,1713	0,6215

Für niedrigere Temperaturen als 15° , für welche eine Gewichtsbestimmung der mit Flüssigkeit vollständig gefüllten Flasche im Wägeraum aus Gründen der Sicherheit für untunlich gehalten wurde, ist der Inhalt der Flasche derart ermittelt worden, daß ein gewogener Teil aus der gefüllten Flasche in eine zweite Flasche abgelassen wurde, wobei für die Feststellung des Inhalts bei der Beobachtungstemperatur die Summe der Gewichte beider Flaschen berechnet wurde; auf diese Weise wurden von Lange die spezifischen Gewichte bis zu einer Temperatur von -49° festgestellt.

Aus den in Tabelle II und III beobachteten Zahlen sind die spezifischen Gewichte von -50° bis $+100^{\circ}$ berechnet (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Spezifisches Gewicht	Volumenänderung $v_0 = 1$	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
-50	0,6954	0,9119	
-45	0,6895	0,9197	0,00171
-40	0,6835	0,9277	0,00174
-35	0,6775	0,9359	0,00177
-30	0,6715	0,9443	0,00180
-25	0,6654	0,9529	0,00182
-20	0,6593	0,9617	0,00185
-15	0,6532	0,9708	0,00189
-10	0,6469	0,9802	0,00194
- 5	0,6405	0,9899	0,00198
0	0,6341	1,0000	0,00204
5	0,6275	1,0105	0,00210
10	0,6207	1,0215	0,00217
15	0,6138	1,0330	0,00225
20	0,6067	1,0451	0,00234
25	0,5993	1,0579	0,00245
30	0,5918	1,0715	0,00257
35	0,5839	1,0860	0,00271
40	0,5756	1,1015	0,00285
45	0,5671	1,1180	0,00299
50	0,5584	1,1355	0,00313
55	0,5495	1,1540	0,00326
60	0,5404	1,1735	0,00338
65	0,5310	1,1942	0,00353
70	0,5213	1,2164	0,00380
75	0,5111	1,2407	0,00399
80	0,5004	1,2673	0,00428
85	0,4892	1,2963	0,00458
90	0,4774	1,3281	0,00491
95	0,4652	1,3631	0,00527
100	0,4522	1,4021	0,00572

Das von Lange bei 0° gefundene spezifische Gewicht von 0,6341 unterscheidet sich nur wenig von dem von Andréef ermittelten von 0,6364. Die Versuche ergaben eine stetige Steigerung

des Ausdehnungskoeffizienten des verflüssigten Gases bis zur Temperatur von etwa 65° , wo derselbe dem des Gases ungefähr gleichkommt, über 70° ist er erheblich größer als der des Gases, während für flüssige schweflige Säure der Ausdehnungskoeffizient erst oberhalb 90° größer als der des Gases ist und sich dadurch erheblich von der flüssigen Kohlensäure unterscheidet, da diese in flüssigem Zustande sich schon bei 0° stärker als das Gas ausdehnt.

Über die Druckverhältnisse in den Transportgefäßen bei Temperaturen oberhalb des Punktes, wo die Flaschen völlig mit Flüssigkeit gefüllt sind, hat ebenfalls Lange¹ Versuche angestellt und beobachtet, daß beim Überschreiten dieses Punktes nicht eine plötzliche Drucksteigerung, sondern eine scheinbar sich steigernde Druckerhöhung eintritt, welche dadurch erklärt wird, daß flüssiges NH_3 ebenfalls zusammendrückbar ist und der Unterschied zwischen Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit durch erhöhten Druck bemerkbar wird. Aus der beobachteten Druckerhöhung abzüglich Zunahme der Tension läßt sich die Zusammendrückbarkeit ableiten. Die Drucksteigerung betrug bei mit verflüssigtem NH_3 vollkommen angefüllten Behältern für 1° Temperaturzunahme bei einer Temperatur von

$^{\circ}\text{C}$	Atm.
13,0	= 17,5
37,0	= 16,0
66,2	= 12,5

Die Werte von Lange² für die Zusammendrückbarkeit sind:

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Zusammendrückung für 1 Atm.	angewandter Druck Atm.
+ 14,6	0,000 130	85
36,8	0,000 183	36
65,7	0,000 315	45

Aus den Seite 54 gegebenen Erläuterungen ist zu entnehmen, daß die mit flüssigem NH_3 (Füllungsgrad 1 kg = 1,86 l Fassungsraum) gefüllten Behälter bei $62,8^{\circ}$ vollkommen mit Flüssigkeit angefüllt sind und der zulässige Druck von 30 Atm. bei einer Temperatur von $63,1^{\circ}$ erreicht wird. Die Behälter gewähren, da unter normalen Verhältnissen diese Temperatur nicht erreicht wird, für den Transport hinreichende Sicherheit. Die für SO_2 , Chlor und CO_2 zugelassene Beförderung in Kessel- oder Gefäßwagen ist für

1) Chem. Ind. 1898, 196.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 12, 302.

NH₃ bis jetzt nicht bahnamtlich genehmigt¹, trotzdem keine Gründe technischer Natur vorliegen, welche diesen Transport gegenüber dem der SO₂ und CO₂ erschwerend erscheinen lassen, da die zum Versand dienenden eisernen Behälter und Ventile durch flüssiges NH₃ nicht angegriffen werden.

Untersuchung des flüssigen Ammoniaks auf Reinheit.

Wenn auch die Beschreibung einer analytischen Untersuchung des verflüssigten NH₃ außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt, so sei doch in Anbetracht des häufig vorkommenden Falles, die Qualität des zur Füllung für Eismaschinen nach dem Ammoniakkompressionssystem zur Verwendung kommenden Ammoniaks einer Beurteilung unterwerfen zu müssen, so viel erwähnt, daß es zu einer genauen Gehaltsbestimmung des flüssigen Ammoniaks nach Lange nötig ist, eine Probe in ein stark gekühltes Glasrohr übertreten zu lassen, letzteres zuzuschmelzen, abzuwägen und das NH₃ analytisch zu bestimmen. Für die Mehrzahl der, insbesondere im Eismaschinenbetrieb, vorkommenden Fälle wird jedoch von dieser immerhin etwas umständlichen Methode abgesehen, und es werden nur die bei der Verdunstung des flüssigen NH₃ hinterbleibenden Verunreinigungen bestimmt.

Für die technische Untersuchung ist von Lange und Hertz² eine rasch ausführbare Methode beschrieben, welche den Vorzug hat, auch ohne Wägung ein zuverlässiges Urteil über etwaige Beimengungen oder Verunreinigungen zu geben; diese hat sich neben der im Prinzip ähnlichen Untersuchungsmethode nach Linde in der Kälteindustrie allgemein eingeführt. Außerdem haben Bunte und Eitner³, sowie Urban⁴ eine Untersuchungsmethode angegeben, bei welcher im Gegensatz zu den ersterwähnten Methoden nicht eine abgemessene, sondern eine abgewogene Menge flüssiges NH₃ der Flasche entnommen wird, doch bedingt diese Entnahme des Inhalts unter Druck und die Überführung des flüssigen Inhalts in die Glaspipette immerhin gewisse Schwierigkeiten bei der Ausführung. Lange und Heffter⁵ beurteilen die Buntorsche Methode als ungenau.

Von Verunreinigungen kommen in erster Linie Wasser, Pyridin und seine Homologen, Benzol und Maschinenöl in Frage,

1) Chem. Ind. 1901, 97.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 10, 224.

3) Journ. f. Gasbel. 1897, 174.

4) Chem.-Zeit. 1897, Nr. 72.

5) Chem. Ind. 1898, 2.

diese hinterbleiben beim Verdunsten des flüssigen NH_3 als stark riechende, gelb-braun gefärbte Flüssigkeit, über deren Zusammensetzung Lange und Hertz¹ eingehende Untersuchungen angestellt haben. Bei der technischen Anforderungen entsprechenden Untersuchungsmethode nach Lange und Hertz² wird das verflüssigte NH_3 der liegenden Flasche durch Öffnen des Ventils in ein offenes Meßglas abgefüllt, das Glas lose verschlossen und der Inhalt ohne besondere Erwärmung der Verdunstung überlassen, wobei etwaige Verunreinigungen zurückbleiben. Dieser einfache Meßapparat besteht aus einem 30 bis 40 mm weiten Glasrohre, an welches nach unten ein insgesamt 1,1 ccm fassendes Rohr von etwa 5 mm l. W. angeschmolzen ist.

Unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichts von 0,68, entsprechend der Temperatur des im Glase befindlichen $\text{NH}_3 = -38^\circ$, sowie des spezifischen Gewichtes von 0,9 für den Rückstand faßt das Meßglas bis zu einer bestimmten Marke 49 ccm = 33,3 g NH_3 , und ein Teilstrich der engen Röhre (1,1 ccm = 15 Teile) entspricht 0,2 % Rückstand. Nach etwa 3 Stunden ist das NH_3 verdunstet, und ein etwaiger Rückstand verbleibt meßbar im Glase als hellgelbe pyridin-benzolartig riechende Flüssigkeit. Um die Abwesenheit von Wasser in diesem Rückstand festzustellen, gibt die Berührung des meist nur aus wenigen Tropfen bestehenden Rückstandes mit einem brennenden Streichholz ein annäherndes Urteil. Während Pyridin und benzolartige Körper sofort verbrennen, erlischt die Flamme des Streichholzes, sobald der Rückstand merklich wasserhaltig ist. Die volumetrische Methode hat sich deshalb besonders eingeführt, weil die Qualität des zu untersuchenden Ammoniaks deutlich sichtbar vor Augen geführt wird und auch für den mit chemischen Arbeiten weniger Vertrauten leicht durchführbar ist.

Trotz der großen Löslichkeit der als Rückstand in Betracht kommenden Verunreinigungen in flüssigem NH_3 ist die Frage berechtigt, ob der Inhalt der Versandbehälter eine einheitliche Flüssigkeit darstellt, oder ob ein Teil der Verunreinigungen nur in derselben suspendiert enthalten ist. Hierüber haben die von Lange und Hertz angestellten Versuche durch Beimischung größerer Mengen der als Verunreinigung in Betracht kommenden Körper gezeigt, daß der Flascheninhalt gleichmäßig ist und eine derartige Probe, in obiger Weise untersucht, auch die Höhe der Beimischung anzeigt.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, **10**, 224.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, **10**, 224. 227.

Die Prüfung des Siedepunktes¹ oder der kritischen Temperatur müßte aller Wahrscheinlichkeit nach ein zuverlässiges Urteil über die Qualität ergeben, doch haben sich bis jetzt keine einfachen Bestimmungsmethoden hierfür gefunden, und die in Amerika gebräuchliche Art der Siedepunktsbestimmung muß infolge des Siedeverzugs der Flüssigkeit als ungenau bezeichnet werden. Nach Faurot² werden etwa 200 g flüssiges Ammoniak in ein offenes Glasgefäß abgelassen, wobei der Siedepunkt $-28,6^{\circ}$ Fahrenheit $= -33,7^{\circ}$ C betragen soll, während Verunreinigungen eine Erhöhung des Siedepunktes hervorrufen. Die von Lange angestellten Versuche haben jedoch zwischen einem NH_3 von 0,1 und 1,0 % Verunreinigungen keine genügenden Unterschiede in der Höhe des Siedepunktes ergeben, um daraus auf die Qualität des Ammoniaks einen Rückschluß ziehen zu können. Wie Lange³ zeigt, bietet auch die Bestimmung des spezifischen Gewichts keinen genügenden Anhaltspunkt für die etwaige Verunreinigung durch Wasser, da $\frac{1}{10}$ % Wasser erst eine Änderung des spezifischen Gewichts in der vierten Dezimale ergibt.

Solange die allgemeinen Verunreinigungen, die insgesamt meist nicht über 0,1 bis 0,5 % betragen, diesen Prozentsatz nicht überschreiten, kann von einer verminderten Kältewirkung im Eismaschinenbetrieb oder einem Angriff des flüssigen Ammoniaks auf die Teile des Kompressors keine Rede sein. Trotzdem wird häufig eine verminderte Kälteleistung einer Eismaschine auf die Beschaffenheit des in der Maschine umlaufenden NH_3 zurückgeführt. Wie jedoch Lange⁴ nachgewiesen hat, kann eine Anreicherung der Verunreinigungen in der Maschine selbst stattfinden und die zuweilen festgestellten, mehrere Prozente betragenden Beimischungen von Wasser, welche in dem in Eismaschinen zirkulierenden NH_3 nachgewiesen wurden, sind wahrscheinlich auf die während des Ganges der Maschine mit der Kolbenstange in das Innere gelangenden, an der kalten Kolbenstange niedergeschlagenen minimalen Wassermengen zurückzuführen, welche sich allmählich im Kälte-träger ansammeln.

Je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial und der Vollkommenheit der Abscheidung der leicht flüchtigen Bestandteile

1) Franklin und Kraus, Americ. Chem. Journ. 1898, 836.

2) Ice and Refrigeration 1897, 180.

3) Chem. Ind. 1898, 194.

4) Wochenschrift f. Brauerei, Berlin, Bd. 15, 93.

bei der Herstellung wird das Handelsprodukt verschiedene Reinheitsgrade zeigen. Die von Strombeck¹ empfohlene chemische Reinigung des getrockneten Gases durch Überleiten über geschmolzenes Natrium zur Abscheidung der Verunreinigungen in fester Form und nachheriges Überleiten über Palladiumschwamm zur Entfernung des gebildeten Wasserstoffs hat sich weniger eingeführt als die mechanische Abscheidung der Verunreinigungen auf dem Wege der Kompression durch nochmalige Expansion des verflüssigten Gases.

Der Versand des flüssigen Ammoniaks erfolgt meist in Stahlflaschen, doch sind auch Flaschen aus Schweiß Eisen und Flußeisen gebräuchlich. Erstere verdienen infolge der geringeren Tara (40 kg Tara für 20 kg Inhalt) den Vorzug. Die meist gebräuchlichen Flaschen enthalten 20 kg, doch sind auch solche mit 50 kg im Gebrauch, der amtliche Probedruck beträgt 30 Atm. (früher 100 Atm.). Für 1 kg NH_3 ist ein Fassungsraum von 1,86 l vorgeschrieben, die Druckprobe ist alle 4 Jahre zu wiederholen. Andere Ventile als solche aus Schmiedeeisen oder Stahl sind amtlich nicht zugelassen, Stahlventile verdienen den Vorzug.

Für experimentelle Arbeiten mit verflüssigtem NH_3 sei auf die Mitteilungen von Stock und Hoffmann² hingewiesen, welche sich hierbei doppelt gekühlter leicht schmelzbarer Glasrohre bedienen. Das Lösungsvermögen des verflüssigten NH_3 haben insbesondere Franklin und Kraus³ für eine Reihe von 175 Salzen und Elementen, sowie von 250 Kohlenstoffverbindungen untersucht.⁴

Die Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks in flüssigem NH_3 führte Graig zu dem Verfahren des D. R. P. 92 172, nach welchem salpetersaures Ammoniak in reiner Form durch Umsetzung von Kali- oder Natronsalpeter mit schwefelsaurem Ammoniak erhalten wird. Das salpetersaure Ammoniak soll dem trockenen Salzgemisch mit verflüssigtem NH_3 entzogen werden, während das Sulfat unlöslich zurückbleibt. Daß dieses Verfahren in die Technik übergegangen ist, erscheint wenig wahrscheinlich.

Die Eigenschaft des flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel benutzt Wilton im D. R. P. 113 291 zur Reinigung des Rohanthracens. Nach der Beschreibung sollen beim Behandeln des Rohanthracens

1) Wagner-Fischers Jahresber. 1892, 324.

2) Ber. d. chem. Ges. 1903, 895.

3) American Chem. Journal 1898, 820.

4) S. auch J. Bronn: Verflüssigtes NH_3 als Lösungsmittel.

mit flüssigem NH_3 die meisten Verunreinigungen gelöst werden und das gereinigte Anthracen unlöslich zurückbleiben.

Die verschiedenartige Löslichkeit der Cyanide in flüssigem NH_3 benutzte Wilton¹ zur Trennung von Cyankalium und Cyannatrium aus Gemischen, wobei das Natriumsalz leichter löslich ist.

Neben der Eigenschaft einer großen Reihe von Salzen in flüssigem NH_3 löslich zu sein, verdient die Fähigkeit mancher trockner wasserfreier Salze, in gasförmigem NH_3 ohne Druckanwendung sich zu verflüssigen, besondere Beachtung, da die hierbei erhaltenen Lösungen manche der Eigenschaften des verflüssigten NH_3 zeigen. Durch Überleiten von trockenem NH_3 -Gas über salpetersaures Ammoniak bei 0° wird z. B. eine Flüssigkeit von höherem Siedepunkte als verflüssigtes NH_3 erhalten, welche ziemlich beständig ist und bis zu 50% des Salzgewichts an NH_3 enthalten kann. Nach Divers², welcher diese verflüssigende Wirkung einiger Salze auf gasförmiges NH_3 eingehend prüfte, wird die so erhaltene Lösung Diverssche Flüssigkeit benannt, ohne jedoch eine bestimmte molekulare Zusammensetzung zu zeigen. Bronn unterzieht das chemische Verhalten dieser Flüssigkeit einer eingehenden Besprechung.

Ähnliche Lösungserscheinungen, welche mit einer Verflüssigung des gasförmigen Ammoniaks ohne Anwendung von Druck verbunden sind, zeigen auch andere wasserfreie Haloidverbindungen, doch konnten diese Eigenschaften bis jetzt nicht industriell nutzbar gemacht werden.

Die Metalle Kalium und Natrium, welche in verflüssigtem NH_3 löslich sind, gehen mit diesem feste Verbindungen ein. Diese Metallammoniumverbindungen sind im Überschuss des Lösungsmittels löslich. Joannis³ ermittelte für die bei 0° gesättigte Flüssigkeit eine Zusammensetzung, welche der Formel $\text{Na} + 5 \text{NH}_3$ entspricht.

Das Natriumamid Na NH_2 , welches zweckmäßig beim Durchleiten von trockenem NH_3 -Gas in auf etwa 350° erhitztes metallisches Natrium erhalten wird, wird neuerdings zur Darstellung der Cyanalkalien vielfach benutzt, da Natriumamid mit Kohlenstoff in der Hitze nach der Gleichung $\text{Na NH}_2 + \text{C} = \text{Na CN} + \text{H}_2$ Cyannatrium und Wasserstoff bildet, doch ist die Isolierung des Natriumamids

1) D. R. P. 113675.

2) Proceedings of Roy. Soc. of London. Bd. 21, 109. Philosoph. Transact. of Roy. Soc. of London. 1873, Bd. 163, 359.

3) Compt. rend. 1889, 900.

zur Durchführung der Reaktion nicht notwendig und die direkte Darstellung aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle bei gleichzeitiger Gegenwart von fertig gebildetem Cyanid behufs intermediärer Bildung des beständigen Dialkalicyanamids vorzuziehen.¹

Als Kondensationsmittel an Stelle der Ätzalkalien wird Natriumamid bei dem Indigoverfahren bezw. der Überführung von Phenylglykokoll in Indoxyl verwendet, infolge der zur Umsetzung erforderlichen niedrigeren Temperatur soll sich die Reaktion mit einer erheblich höheren Ausbeute vollziehen.

Chlor, Cl₂.

Vorkommen und Bildung.

Die Gewinnung des Chlors stand bis vor kurzer Zeit in innigem Zusammenhange mit der Leblanc-Soda-Industrie, indem als Ausgangsmaterial meist die bei der Zerlegung des Steinsalzes mit Schwefelsäure gewonnene Salzsäure verwendet wurde. Durch Behandlung derselben mit oxydierenden Mitteln, von denen in erster Linie Braunstein und Weldon-Schlamm (regeneriertes Mangandioxyd), sowie Salpetersäure in Betracht kommen, wird der Wasserstoff der Salzsäure abgespalten und Chlor in gasförmigem Zustande frei, welches nach Befreiung von Beimengungen durch Druck oder Kühlung verflüssigt werden kann.

Die Einführung der elektrolytischen Verfahren zur Zerlegung der Chloralkalien in Chlor und Alkali stellt nach Aufnahme dieser Verfahren in die Großindustrie solch reichliche Mengen Chlor zur Verfügung, daß das bisher benutzte Herstellungsverfahren auf dem Umwege der vorherigen Salzsäureherstellung zugunsten der elektrolytischen Verfahren, welche direkt Chlorkalium oder Chlornatrium verarbeiten, vielfach verlassen wurde, nachdem praktische Methoden gefunden waren, das elektrolytische Chlor durch gleichzeitige Anwendung von Druck und Kälte bei verhältnismäßig sehr niedrigen Drucken zu verflüssigen. Auf diese Weise ist heute das elektrolytische Chlor mit dem chemischen Herstellungsverfahren in scharfen Wettbewerb getreten oder hat das bisher meist gebräuchliche Verfahren der Herstellung aus Salzsäure überholt. Die sonst üblichen Verfahren, wie sie zur Herstellung des Chlorkalkes unter

1) D. R. P. 126 241.

Oxydation der Salzsäure durch Luftsauerstoff mit Hilfe von Kontaktsubstanzen nach dem Deacon-Verfahren gebräuchlich sind, kommen für die Herstellung des verflüssigten Chlors weniger in Betracht, weil es wesentlich ist, möglichst hochprozentige Gase ohne Beimengungen anderer Gase, wie sie z. B. bei dem genannten Verfahren erhalten werden, zur Verflüssigung zu bringen.

Während vor Einführung des flüssigen Chlors in den Handel die technische Herstellung von Chlorpräparaten meist an den Ort der Chlorherstellung, im Zusammenhang mit der Leblanc-Soda-Industrie gebunden war, ist in dem flüssigen Chlor eine Form gegeben, welche gestattet, unabhängig von der Chlorherstellung die Anwendung des Chlorgases auch auf solche Betriebe auszudehnen, welche bisher sich des Chlorkalkes und ähnlicher Zwischenglieder zu bedienen gezwungen waren. Höchste Konzentration und Reinheit des verflüssigten Gases gestatten seine Verwendung in genau abgemessenen Mengen, sei es zur Herstellung von chemischen Verbindungen oder zu Bleichereizwecken. Vermöge des Umstandes, daß Eisen und Bronze, Deltametall, Blei durch trockenes Chlor im gasförmigen oder flüssigen Zustand bei den für den Versand in Betracht kommenden Temperaturen nicht angegriffen werden, ist die Möglichkeit gegeben, Chlor in jederzeit gebrauchsfertigem Zustand in flüssiger Form in eisernen Flaschen auf den Markt zu bringen. Während im Chlorkalk 1 Volumen 100 Volumen Chlorgas entspricht, entspricht 1 Volumen flüssiges Chlor etwa 463 Volumina Chlorgas.

Darstellung von Chlor in Gasform.

Die folgenden Wege können zur Gewinnung von Chlor benutzt werden:

1. Behandlung von Salzsäure mit Mangansuperoxyd;
2. Zersetzung der Salzsäure durch Salpetersäure (Dunlop, Schlösing);
3. Zersetzung der Salzsäure durch Luftsauerstoff mit Hilfe von Kontaktsubstanzen (Deacon-Verfahren);
4. aus Weldon-Schlamm und Salzsäure durch Regenerierung der Manganchlorürlauge nach Weldon;
5. Zerlegung von Chlormagnesium und Chlormetallen;
6. Elektrolyse von Chloralkalien unter Gewinnung von freiem Chlor an der Anode.

In Betracht kommen in erster Linie die unter 1, 3, 4 und 6 genannten Verfahren.

Darstellung von Chlor behufs darauffolgender Verflüssigung.

Die Herstellung des Chlorgases findet meist in sogenannten Chlorentwicklern statt. In der einfachsten Form sind dies Gefäße aus Steinzeug mit Einsatz aus demselben Material, welche mit entsprechenden Stutzen für Salzsäurezuführung und Chlorgasableitung versehen sind. Zur Inbetriebsetzung wird der Einsatz mit Braunstein angefüllt und das Gefäß mittels Deckels verschlossen, durch Zufluß von Salzsäure und vorsichtige Erwärmung der in einem Wasserbade stehenden Gefäße wird die Chlorentwicklung eingeleitet und durch weiteres Erwärmen beendet. In erweitertem Maßstabe dienen hierzu die steinernen Entwickler, wie sie in Langes Handbuch der Soda-Industrie¹ ausführlich beschrieben sind. Diese mit Braunstein und Salzsäure arbeitenden Verfahren haben jedoch meist zugunsten des Weldon-Verfahrens weichen müssen, welches eine Wiederverwendung des angewendeten Braunsteins gestattet. Beim ersteren Verfahren werden auf 100 Teile Mangansuperoxyd im Braunstein theoretisch 530 Teile Salzsäure von 20° Bé., in der Praxis jedoch erheblich mehr verbraucht, und das gesamte Mangan geht mit mehr als der Hälfte der angewandten Salzsäure verloren. Das Weldon-Verfahren (1866) ermöglicht die Regenerierung des Mangandioxyds aus den Endlaugen der Chlorentwickler in Form von Weldon-Schlamm, welcher zur Wiederverwendung bei der Chlorfabrikation gebraucht wird. Dieses Verfahren war lange Zeit die erfolgreichste und allgemein benutzte Methode zur Herstellung von konzentriertem Chlogas, wie es für die Chlorkalkfabrikation gebraucht wurde. Erst das Deacon-Verfahren, bei welchem die Salzsäuregase gemischt mit Luft unter Verwendung von Kontaksubstanzen (Kupfervitriol) in der Hitze in Chlor und Wasser gespalten werden, konnte das Weldon-Verfahren aus seiner in jeder Weise die Chlorindustrie beherrschenden Stellung verdrängen, bis das elektrolytische Verfahren der Zerlegung der Alkalichloride auch diesem Verfahren den Platz mit Erfolg streitig machte.

Für die Gewinnung des zur Herstellung von flüssigem Chlor nötigen Chlorgases ist auch heute noch das Weldon-Verfahren neben dem elektrolytischen im Gebrauch. Das wesentliche bei diesem Verfahren ist die Wiedergewinnung des Mangans aus dem hierbei verwendeten Braunstein. Durch Abstumpfen der sauren

1) 2. Aufl. Bd. III, S. 258.

Endlaugen mit Kalk im Überschuß wird das Mangan unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft zu $R_2O_3 - MnO_2$ oxydiert und

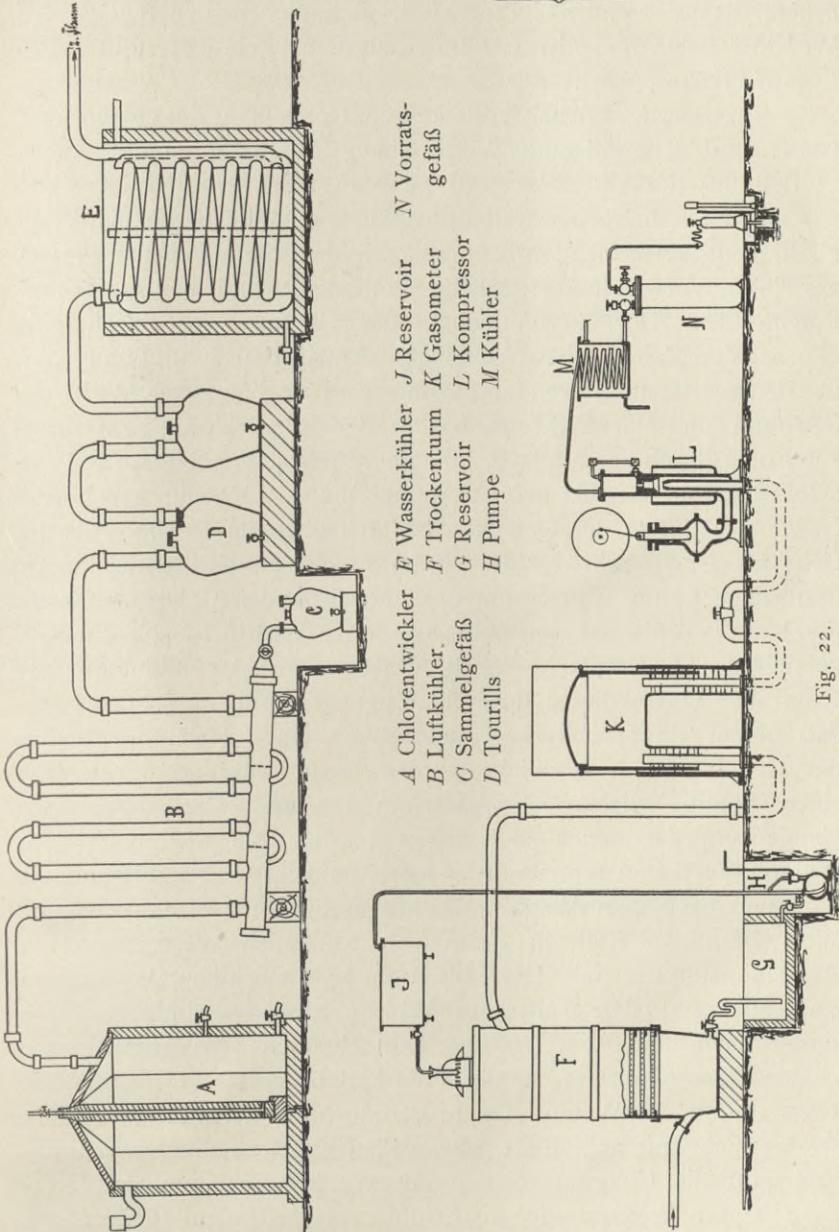


Fig. 22.

hierdurch abgeschieden, wodurch es zur Einführung in den Kreislauf wieder nutzbar gemacht wird. Über die Einzelheiten dieses Verfahrens finden sich ausführliche Mitteilungen in Lunges Hand-

buch der Soda-Industrie. Hier sei nur so viel erwähnt, daß die Chlorentwickler meist große steinerne, rechteckige oder achteckige geschlossene Behälter sind, in welchen der regenerierte Weldon-Schlamm mit Salzsäure zusammengebracht und durch Dampf erwärmt wird.

Ein derartiges Arbeitsverfahren zur Herstellung des gasförmigen Chlors und darauffolgender Verflüssigung durch die Kompressionsvorrichtung des D. R. P. 50329 zeigt Fig. 22. Hierbei ist *A* ein wie oben beschriebener Chlorentwickler, der aus Sandsteinplatten zusammengesetzt ist. Zweckmäßig werden die einzelnen Platten vor ihrer Verwendung sorgfältig getrocknet und heiß mit Teer durchtränkt. Der Zusammenhalt des Ganzen wird durch eine eiserne Verankerung bewerkstelligt. Außer den Einflußöffnungen für den meist zur Anwendung kommenden regenerierten Weldon-Schlamm und der Salzsäure besitzt der Entwickler eine Dampfzuführung durch das mittlere, aus einer Steinsäule gebildete Dampfzuführungsrohr, sowie eine Abflußöffnung für die erschöpfte Lauge am Boden des Gefäßes. Seitlich oben im Deckel befindet sich das Abzugsrohr für das beim Erwärmen sich entwickelnde gasförmige Chlor. Der Strom des entweichenden Chlorgases kann durch Zufließenlassen von Salzsäure oder Weldon-Schlamm und vorsichtiges Erwärmen geregelt werden. In der Mehrzahl der Fälle sind einige dieser Entwickler nebeneinander angeordnet, so daß immer einer nach Entleerung durch einen Hahn am Boden des Gefäßes frisch beschickt werden kann, während der andere einen kontinuierlichen Chlorgasstrom erzeugt. Die abgelassene Manganlauge ist immer noch schwach sauer, sie wird nach dem Weldon-Verfahren regeneriert, hierbei zunächst mit kohlensaurem Kalk und nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds mit gebranntem Kalk in Form von Kalkmilch versetzt und in Oxydationstürmen mit Luft bis zum gewünschten Oxydationsgrad geblasen. Die auf diese Weise regenerierte Manganlauge nimmt nach dem Absetzen der überstehenden Flüssigkeit immer wieder ihren Kreislauf in die Fabrikation zurück. Die für die Regeneration der Weldon-Lauge gebräuchlichen Apparate sind in Fig. 22 nicht mit aufgeführt. Bei vollständig geschlossener Apparatur gibt die Chlorentwicklung mit Weldon-Schlamm und Salzsäure einen kontinuierlichen Strom von luftfreiem Chlor, aus welchem zunächst durch Luft- und Wasserkühlung etwaige, aus den Entwicklern mitgerissene Dämpfe von Salzsäure und Wasser entfernt werden. Dies geschieht in dem aus Tonröhren gebildeten

Luftkühler *B*, wobei sich das Kondensat in dem Tonbehälter *C* ansammelt. Auf dem weiteren Wege gelangen die Gase durch die zur Abscheidung etwaiger Flüssigkeitsteilchen, namentlich der Salzsäure, bestimmten Tongefäße, Tourills, *D* und *D*₁, in den aus einer Tonschlange gebildeten Röhrenkühler *E*, welcher mit Wasserkühlung versehen ist. Gründlicher erfolgt die Trocknung des Chlorgases durch Absorption des Wassers in mit konzentrierter Schwefelsäure berieselten Koks- oder Plattentürmen, wie sie in der Schwefelsäurefabrikation angewendet werden. Nach Verlassen der Tonschlange *E* tritt das Chlorgas unten in den Trockenturm *F* ein, denselben langsam durchstreichend, während von oben konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt. Die Schwefelsäure fließt unten in einen geschlossenen Vorratsbehälter *G* ab und wird durch die automatische Druckluftpumpe *H* zum Schwefelsäurereservoir *J* befördert. Falls die Schwefelsäure durch Wasseraufnahme verdünnt wird, muß sie nach Entfernung des gelösten Chlors durch Ausblasen mit Dampf oder Luft wieder auf 60° Bé. konzentriert werden. Die Wirkung des Trocknens der Gase kann noch durch einen zwischengeschalteten, mit kalziniertem Chlorcalcium gefüllten Trockenturm erhöht werden. Aus dem Turm *F* tritt das trockne Gas in den Gasometer *K*, von wo es durch eine Pumpe angesaugt und durch Druck verdichtet wird. In der Zeichnung ist hierzu die Kompressionsvorrichtung des D. R. P. 50329 vorgesehen, wobei das komprimierte Chlor im Kühler *M* durch Wasserkühlung zur Flüssigkeit verdichtet wird und sich in dem Vorratsgefäß *N* ansammelt. Letzteres ist mit Manometer, Zu- und Abflußrohr im Innern des Gefäßes versehen und steht durch die Fülleitung mit den auf der Wage befindlichen eisernen Flaschen in Verbindung. Die Hauptmenge des heute in großem Umfange hergestellten flüssigen Chlors dürfte jedoch ausschließlich nach dem Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von Chloralkalien erhalten werden. Diese wird der Gegenstand einer besonderen Beschreibung einer in demselben Verlage erscheinenden Monographie über angewandte Elektrochemie bilden, weshalb hier eine Wiedergabe überflüssig erscheint.

Verflüssigung des Chlors.

Nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 50329, kam zum ersten Male 1888 flüssiges Chlor durch die chemische Fabrik Rhenania als Handelsartikel auf den Markt.¹

1) R. Hasenclever, Chem. Ind. 1893, 373.

Die Herstellung des Chlorgases selbst kann nach einem der oben genannten Verfahren erfolgen, es ist nur nötig, das Chlor vor der Verflüssigung vollständig zu reinigen und von Wasser und Salzsäure zu befreien, was am zweckmäßigsten durch konzentrierte Schwefelsäure geschieht. Eine Beschreibung der zur Verflüssigung von Chlor angewandten Verfahren durch O. Kausch an Hand der Patentschriften findet sich in der Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase.¹

Chlor wurde als erster gasförmiger Körper von Northmore 1805 in flüssige Form übergeführt.² Ferner hat im Jahre 1824 bereits Bussy gasförmiges Chlor in einer von flüssiger CO_2 umgebenen Glaskugel zur Flüssigkeit verdichtet.³

Faraday zeigte 1823, daß sich Chlor zu einer Flüssigkeit verdichten läßt, indem er in einem geschlossenen zweischenkeligen Rohr Kristalle von Chlorhydrat $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ erwärmte. Der eine Schenkel war hierbei mit den Kristallen gefüllt und wurde bis auf etwa 30° erwärmt, wodurch eine Zersetzung des Chlorhydrats in Wasser und Chlor erfolgte. Das Chlor wurde durch Abkühlung im anderen Schenkel zur Flüssigkeit verdichtet. Ein anderes Verfahren wurde von Melsens benutzt, welcher trockenes Chlor durch Holzkohlen absorbieren ließ, und das absorbierte Chlor durch Erwärmen wieder austrieb. Neben diesen Verfahren, welche über die Gewinnung von flüssigem Chlor zu Versuchszwecken nicht hinausgingen, sei das Verfahren von Vautin (Engl Patent 8820, 1887) erwähnt, welcher nach Füllung eines Behälters mit Chlorgas so viel Luft hinzupreßte, daß das Chlor durch Druck und Kühlung verflüssigt wurde. Im Prinzip mit manchen heute noch zuweilen gebräuchlichen Verfahren zur Verflüssigung gasförmiger Körper übereinstimmend ist das Heinzerlingsche Verfahren (D. R. P. 49280), welcher trockene, von Salzsäure befreite, chlorhaltige Gasgemische durch Kompression auf 1,5 bis 3,5 Atm. verdichtet, die Kompressionswärme durch Wasserkühlung entfernt und eine weitere Abkühlung des Gasgemisches bis auf -30 bis -50° in besonderen Apparaten erreicht. Das verdichtete abgekühlte chlorhaltige Gasgemisch wird alsdann in einem besonderen Gefäß expandiert, wobei das Chlor sich infolge der durch die Expansion hervorgerufenen Temperaturerniedrigung in flüssiger Form abscheidet.

1) 7. Jahrgang 1903, 41. 56.

2) Lehrbuch der anorgan. Chem., Roscoe & Classen I, 63.

3) Poggendorfs Annal. Bd. I, 1824, S. 237.

Marx (D. R. P. 56283) und Hamag (D. R. P. 49742) benutzten die bereits erwähnte Eigenschaft des Chlorhydrats beim Erwärmen in Chlor und Wasser zu zerfallen. Chlorhydrat scheidet sich aus einer mit Chlorgas gesättigten wässrigen oder chlornatriumhaltigen Lösung bei einer Temperatur von 0° in kristallinischer Form ab und enthält in der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 28,29 % Chlor, ist jedoch bei gewöhnlichem Druck und Temperatur nicht ohne Zersetzung haltbar.

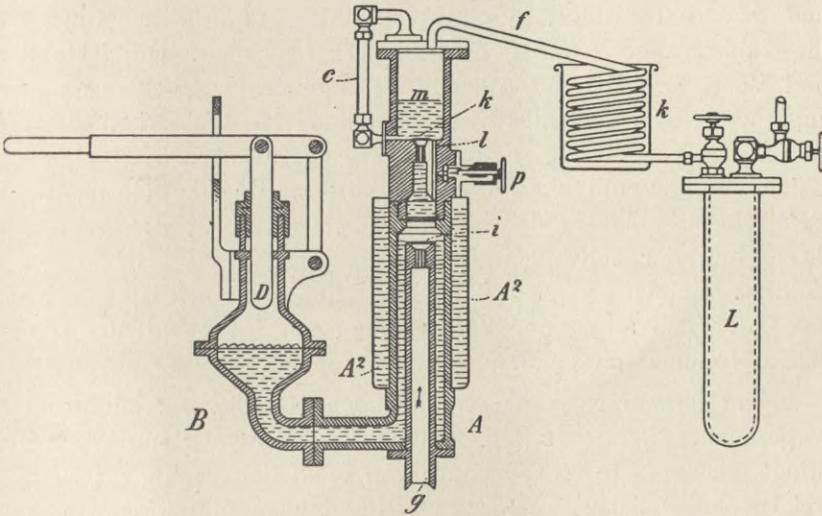


Fig. 23.

In dem D. R. P. 50329 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sind zwei Apparate zur Verflüssigung von Chlor beschrieben. Während der eine Apparat für diskontinuierliche Arbeitsweise bestimmt ist und deshalb für die technische Verflüssigung des Chlors weniger in Betracht kommt, sei hier der für das kontinuierliche Verfahren bestimmte Apparat nach der Patentschrift im Auszug von Kausch wörtlich wiedergegeben.¹

„Die Verdichtung des gasförmigen Chlors erfolgt hierbei in einem zweiseitenigen Gefäß, Fig. 23, in welchem links, B, sich ein Pumpenkolben auf- und abwärts bewegt. Die Berührung des Kolbens mit der zur Absperrung verwendeten Schwefelsäure, welche das Innere des Apparates erfüllt, ist durch eine auf der Schwefelsäure schwimmende Schicht von Petroleum verhindert, so daß also

1) Kausch, Zeitschr. f. komprimierte und flüssige Gase, 7. Jahrgang 1903, 57.

der mit der Außenluft in Berührung kommende Kolben nicht in direkte Berührung mit der Säure gelangt.

An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ist der Schenkel erweitert, damit die senkrechte Bewegung der Begrenzungsschicht vermindert und dadurch der Bildung von Emulsionen vorgebeugt wird. Der andere Schenkel *A* steht durch Ventil *k* und Durchbohrung *l*, welche durch Ventil *p* verstellt werden kann, in Verbindung mit dem Behälter *m*, welcher den Flüssigkeitsstandanzeiger *e* und das Rohr *f* trägt, durch welches das komprimierte Chlor in die Kühlschlange *K* und den Autoklaven *L* gelangt. Durch Rohr *g* und Ventil *i* wird beim Aufgang des Kolbens *D* trockenes Chlor angesaugt. Der Schenkel *A* wird durch das Wasserbad *A*₂ auf 50 bis 80° C geheizt. Beim Niedergange des Kolbens *D* wird Chlor durch Ventil *k* nach *m* gepreßt; würde hierbei nur eine kleine Blase Chlor in dem Raume über *g* verbleiben, so würde diese bei der folgenden Druckentlastung infolge Hebens des Kolbens *D* einen großen schädlichen Raum entstehen lassen, denn das Chlor muß zu seiner Verflüssigung auf $\frac{1}{16}$ seines ursprünglichen Volumens zusammengepreßt werden.

Um diesem Nachteile vorzubeugen, ist die Durchbohrung *l* vorgesehen. Bei jeder Druckentlastung in dem Raume über *g* dringt eine geringe Menge Säure von *m* in den genannten Raum; welche bedingt, daß etwas weniger Chlor angesaugt wird, als dem Hube des Kolbens entspricht. Infolgedessen wird beim Niedergange des Kolbens nicht nur sämtliches Chlor nach *m* gedrückt, sondern außerdem noch etwas Schwefelsäure, nämlich gerade so viel, als vorher durch *l* nach dem Raume über *g* geflossen ist. Das Ventil *p* wird nach dem Stande der Flüssigkeit in *m* eingestellt.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hat gefunden, daß die im folgenden aufgezählten Metalle bzw. Legierungen von trockenem komprimiertem Chlor weder für sich noch im Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure angegriffen werden: Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Kupfer, Zink, Blei. Sie benutzte daher die genannten Metalle zur Herstellung ihrer Apparate.

Die bewegten Teile des Apparates werden gegen die Einwirkung der Schwefelsäure durch Mineralöle als Isoliermittel geschützt. Letztere sind vor dem Gebrauch mit Schwefelsäure vollständig zu reinigen“.

Einen automatischen Gaskompressor nach Schütze, bei welchem ebenfalls an Stelle des Metallkolbens die Kompression des Gases durch Flüssigkeitsdruck erfolgt, zeigt Fig. 24; dieser ist von der Maschinenfabrik Oggersheim, P. Schütze, zur Kompression von sauren und ätzenden Gasen gebaut und wird insbesondere zur Verdichtung von Chlor vielfach angewandt.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem automatisch wirkenden Druckfaß *C* (Montejus) und aus einem durch das Förderrohr *D* mit letzterem verbundenen Gefäße *E*, dem eigentlichen Kompressionszylinder. Die Flüssigkeit im Druckfaß *C*, wofür ebenfalls konzentrierte Schwefelsäure verwendet wird, wird abwechselnd durch Preßluft in den Zylinder *E* gedrückt, von wo aus sie wieder zurückläuft, wenn das Druckfaß entlüftet ist. Der auf- und abwärts gehende Flüssigkeitsspiegel im Zylinder *E* wirkt als Kolben. Beim Abwärtsgange des flüssigen Kolbens wird das Gas durch Ventil *H* angesaugt, beim Aufwärtsgange komprimiert und durch Ventil *F* fortgedrückt. Ein Flüssigkeitszeiger am Zylinder *E* läßt deutlich den Vorgang im Innern erkennen.

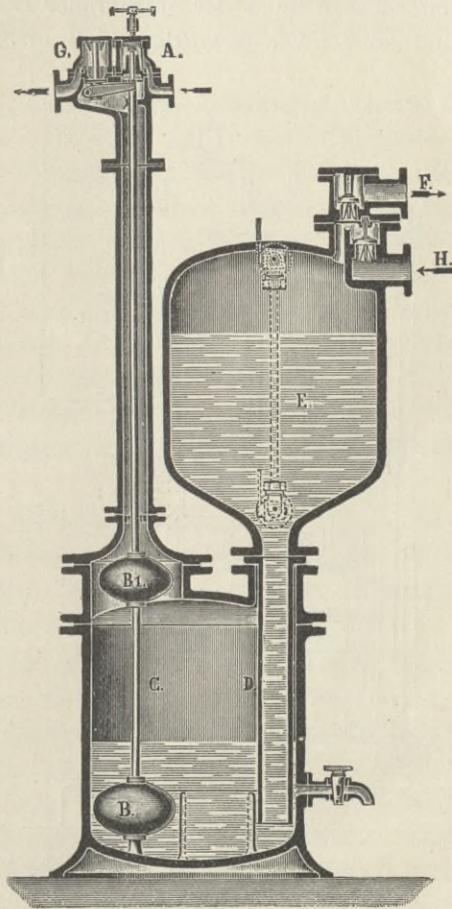


Fig. 24.

Die zum Betriebe des Apparates nötige Preßluft, deren Spannung sich nach dem gewünschten Kompressionsgrad richtet, wird durch die Ventile *A* und *G*, welche von dem im Druckfaß *C* sitzenden Doppelschwimmer *B* und *B*₁ gesteuert werden, ein- und ausgelassen.

Wenn der Flüssigkeitsspiegel im Zylinder *E* ganz herabsinkt, umspült die Flüssigkeit allmählich den Schwimmerteil *B*₁ im Druck-

faß, welcher dann so viel Auftrieb erhält, um den auf Ventil *A* lastenden Druck zu überwinden. Der ganze Schwimmer schnellt in die Höhe, das Eintrittsventil *A* öffnend und das Ventil *G* schließend. Hierdurch drückt die Preßluft auf die Flüssigkeit im Druckfaß und fördert diese in den Zylinder *E*.

Ist *E* ganz gefüllt, bezw. alles Gas fortgedrückt, dann ist unterdessen auch der Schwimmer *B* aus der Flüssigkeit gekommen und so schwer geworden, daß er sich durch den kleinen Hebel

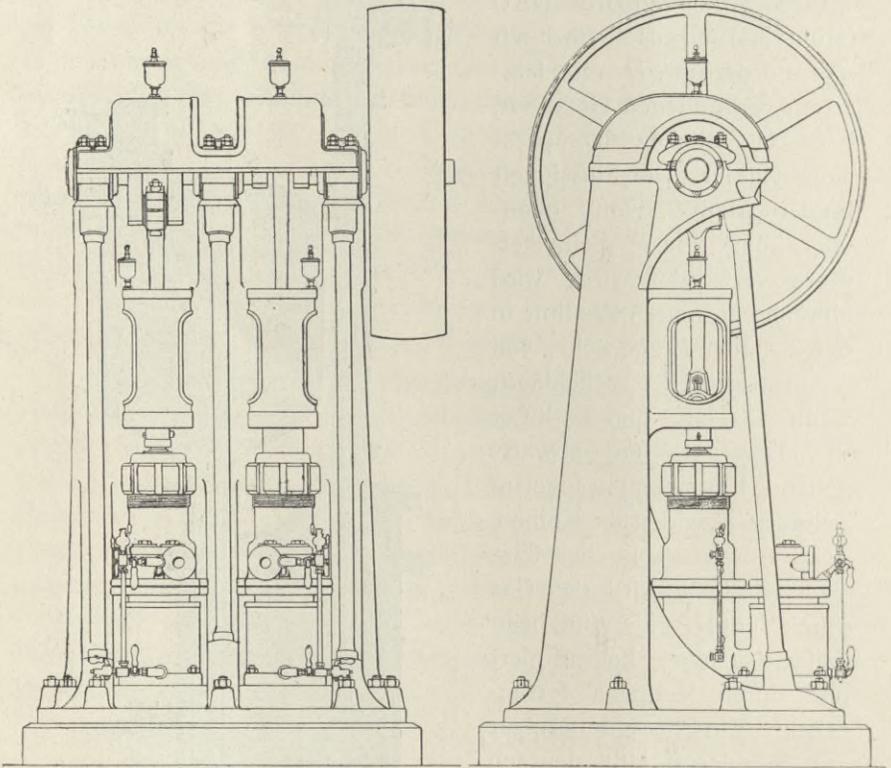


Fig. 25.

an das Abluftventil *G* hängt, dieses öffnend und das Preßluftventil *A* schließend. Die Preßluft entweicht jetzt aus dem Druckfaß, und die Flüssigkeit aus dem Zylinder *E* fließt wieder zurück, von neuem saugend. Der untere Schwimmerteil *B* ist so groß, daß er den ganzen Schwimmer trägt; er hält also, wenn das Preßluftventil *A* geöffnet wird, dieses offen, bis er selbst aus der Flüssigkeit kommt. Bei der Kompression von Chlor ist der mit der Säure in Berührung kommende Teil des Apparates aus Guß-

eisen, der Kompressionszylinder *E* aus verbleitem Gußeisen, falls, wie für Chlor, mit 8 Atm. komprimiert wird. Für niedrige Drucke, 1 bis 2 Atm., besteht *E* aus Steinzeug; in diesem Fall erfolgt die eigentliche Verflüssigung durch Abkühlung des Gases bis auf etwa -30° durch besondere Kältemaschinen.

Fig. 25 zeigt einen Chlorkompressor stehender Anordnung mit zwei Zylindern, der nach Art der bereits früher beschriebenen Kompressoren mit Bronzeventilen von der Sürther Maschinenfabrik gebaut wird.

Neben diesen Verfahren, Chlor durch Anwendung von Druck zu verflüssigen, wird dieses technisch auch durch Abkühlung des gasförmigen Chlors auf Temperaturen von -40° bis -50° erhalten, wodurch es vollkommen frei von Wasser und von Chlorwasserstoff erhalten werden soll. Ein der Darstellung der flüssigen schwefligen Säure entsprechendes Verfahren durch Absorption des gasförmigen Chlors in Lösungsmitteln hat Loesner (D. R. P. 82437) vorgeschlagen. Dieser will gasförmiges Chlor in Nitrobenzol, Nitrotoluol oder flüssigem Paraffin in der Kälte absorbieren und das gelöste Chlor durch Erwärmen wieder austreiben. Als Fabrikationsverfahren dürfte dasselbe nicht in Betracht kommen.

In der amerikanischen Patentschrift Nr. 491699 ist ein Verfahren zur Herstellung von flüssigem Chlor für das bei der Elektrolyse von Chloralkalilösungen erhaltene gasförmige Chlor mit Abbildung der Apparate beschrieben.¹

Im Handel befindet sich das flüssige Chlor unter einem Druck von etwa 6 bis 8 Atm. meist in Eisen- oder Stahlflaschen von etwa 50 kg Inhalt. Eine Beschreibung der von der Chemischen Fabrik Rhenania verwendeten Transportzylinder befindet sich in der Chemischen Industrie 1893, 372. Die dort beschriebenen Zylinder besitzen zwei Eisenventile. Neuerdings ist man zu den erheblich leichteren Stahlflaschen mit nur einem Ventil übergegangen. Der Verschluss der Flaschen erfolgt durch ein Ventil aus Eisen, Rotguß oder Deltametall. Wesentlich für die Haltbarkeit derselben ist die Vermeidung der Berührung mit Feuchtigkeit, welche das für den Ventilabschluß verwendete Material angreifen würde. Die aus Deltametall hergestellten Arborventile, wie sie z. B. die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron verwendet, entsprechen

1) Zeitschr. f. komprimierte und flüssige Gase, 7. Jahrg. 1903, 60.

allen billigen Anforderungen in bezug auf Haltbarkeit. Durch einen seitlichen Stutzen am Ventil findet die Entnahme des Chlors in gasförmigem oder in flüssigem Zustande statt. Die Fortleitung des Gases geschieht zweckmäßig mittels eines Anschlußstutzens, welcher durch eine Überwurfmutter über das Gewinde des seitlichen Ventilstutzens geschraubt wird. Als Material hierzu empfiehlt sich am besten Bleirohr von etwa 3 bis 5 mm l. W.

Soll Chlor in flüssigem Zustand den Flaschen entnommen oder in andere Gefäße übergeleitet werden, so wird die Flasche in eine mit dem Ventil nach unten gerichtete Lage gebracht und durch vorsichtiges Öffnen des Ventils der flüssige Inhalt abgelassen. Der in der Flasche vorhandene Druck ermöglicht es, das Chlor auch auf weite Entfernungen fortzuleiten oder unter Druck durch Flüssigkeiten durchzudrücken. Ein Umstand, welcher sich schwer vermeiden läßt und zuweilen zu Störungen bei der Entnahme des Chlors führt, ist das Loslösen von kleinen Rostschürfen aus dem Innern der Flaschen während des Transports. Diese legen sich namentlich bei der Entnahme des flüssigen Chlors leicht vor oder in die Ventilausgangsöffnung und verstopfen diese hierdurch. Wenn ein Durchstoßen mit Hilfe eines dünnen Drahtes nicht möglich ist, so schwenke man die Flasche mehrmals um, wodurch etwaige Rostschürfen von der Austrittsöffnung entfernt werden. Zur Beurteilung der Stärke des entnommenen Gasstromes ist es zweckmäßig, eine Flasche mit Schwefelsäure vorzuschalten. Wird während längerer Zeit Chlor in gasförmigem Zustand der Flasche entnommen, so sinkt infolge der Verdunstungskälte der Druck in der Vorratsflasche, wodurch sich dieselbe außen mit Reif beschlägt; ein Übergießen der Flasche mit lauwarmem Wasser befördert die Gasentwicklung. Nach beendigter Gasentnahme ist stets die Verbindung loszuschrauben und der seitliche Ventilstutzen mit der Überwurfmutter zu verschrauben, um den Zutritt von Feuchtigkeit zum Ventilinnern zu vermeiden.

Neuerdings ist auch die Zulassung des Versandes von flüssigem Chlor in Kesselwagen seitens des Reichseisenbahnnamts genehmigt.¹ Hierzu werden eiserne Zylinder, wie sie bei der Beschreibung der schwefligen Säure erwähnt sind, verwendet.

Für die Entleerung des flüssigen Chlors aus den Transportwagen in ein Lagergefäß, sowie zur Entnahme des Chlors aus dem Lagergefäß zu Fabrikationszwecken sei die von der Badischen

1) Chem. Ind. 1906. 105.

Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen ausgeführte Anordnung hier nach der in der Chemischen Industrie 1907, S. 330 beschriebenen Anordnung wörtlich wiedergegeben (Fig. 26).

Das Abfüllen des Chlors aus dem Transportwagen *A* in das Lagergefäß *B* erfolgt auf die Weise, daß man das eine mit Tauchrohr versehene Ventil 1 (ein zweites 2 dient als Reserve), sowie das Ventil 3 zur Entnahme gasförmigen Chlors, die in dem Ventilgehäuse *D* beisammen sitzen, durch Kupferrohrleitung mit den entsprechenden Ventilen 4 und 5 des Lagergefäßes verbindet. Hierauf schließt man das Ventil 8 hinter dem Vergaser *C* und öffnet das Ventil 7 der Leitung 13 für gasförmiges Chlor, welche hinter dem Vergaser mündet, und zwar so weit, als Chlor für den Betrieb gebraucht wird. Nach kurzer Zeit hat sich durch die Druckausgleich-Leitung 11 der Druck im Lagergefäß so viel vermindert, daß in dem Transportwagen ein Überdruck vorhanden ist. Nunmehr öffnet man die beiden Ventile 1 und 4 der Leitung 10 für flüssiges Chlor und wird sofort ein Abströmen des flüssigen Chlors vom Wagen nach dem Lagergefäß beobachten können. Sofern man eine dauernde Entnahme gasförmigen Chlors aus dem Lagergefäß während des Entleerens des Transportwagens aufrecht erhalten kann, ist das Höherstellen des Wagens, sowie das Druckausgleichrohr 11 nicht nötig. Kann man dies jedoch nicht, so wird nach dem Anlaufenlassen des flüssigen Chlors das Druck-

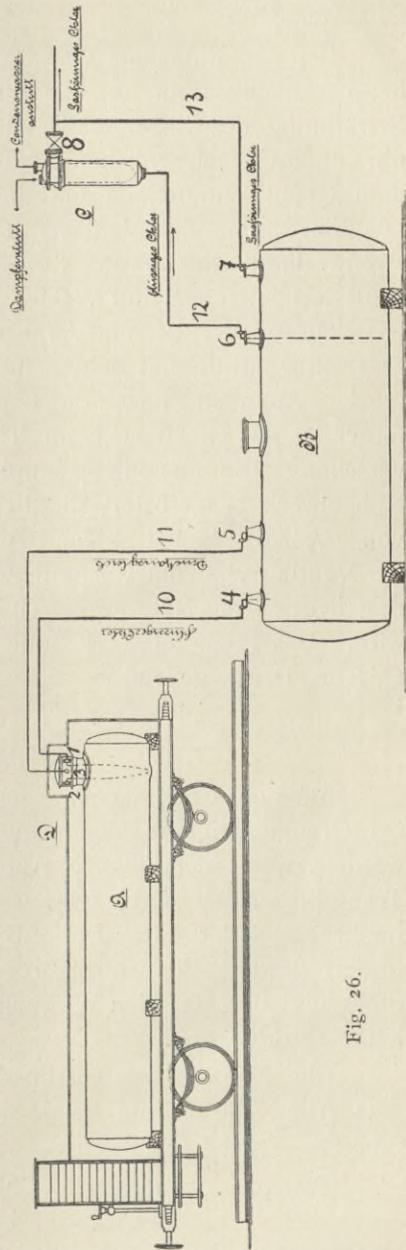


Fig. 26.

ausgleichventil 5 geöffnet, und das flüssige Chlor läuft infolge des natürlichen Gefalles bei höhergestellten Wagen langsam nach dem Lagergefäß ab.

Bei der Entnahme von Chlor aus dem Lagergefäß kam es hauptsächlich darauf an, die Einrichtung so zu treffen, daß eine Erwärmung des Lagergefäßes nicht notwendig wurde. Dies war nur dadurch zu erreichen, daß das Chlor in flüssigem Zustand dem Gefäß entnommen und in geeigneter Weise vergast wurde. Die Einrichtung des Vergasers *C* ist folgende: Das flüssige Chlor strömt durch die Leitung 12 von unten in den Vergaser ein und trifft dort auf einen mit Wasser gefüllten und mit Dampf geheizten Einhängesyylinder, der die Vergasung bewirkt. Hinter dem Vergaser sitzt ein Ventil 8, mit dem man den Gasstrom zur Verbrauchsstelle regelt. Auf allen Stutzen des Lagergefäßes sind Ventile angebracht, ferner ist das Gefäß noch mit Thermometer und zwei Manometern versehen. Die Manometer sind mit elektrischem Kontakt- und Klingelwerk ausgerüstet, die bei dem höchsten zulässigen Druck von $7\frac{1}{2}$ Atm. Signal geben. Alle Flanschverbindungen, auch die der Ventile, sind mit Nut und Feder versehen, und der Dichtungsring liegt in der Nute, wodurch absolute Abdichtung gewährleistet wird. Das Lagergefäß ist innen und außen gestemmt und auf 15 Atm. Druck geprüft.

Eigenschaften.

Flüssiges Chlor ist eine gelbe Flüssigkeit, welche einen Stich ins Orange zeigt; es kann kurze Zeit an der Luft aufbewahrt werden, wenn der flüssige Anteil sich beim Ablassen aus dem Transportbehälter durch teilweise Verdunstung bis unter den Siedepunkt abgekühlt hat. Das Arbeiten mit verflüssigtem Chlor erfordert gewisse Vorsichtsmaßregeln infolge des erstickenden Geruchs und der ätzenden Wirkung des Gases, welches die Schleimhäute stark angreift.

Die Tension des verflüssigten Chlors bei $+15^{\circ}$ beträgt 5,75 Atm., die Dichte bei $+15^{\circ} = 1,4257$ (Lange), der Siedepunkt $= -33,6^{\circ}$ (Regnault).

Trocknes gasförmiges Chlor läßt sich bei Atmosphärendruck bei -34° bis -40° verflüssigen, meist wird jedoch die Verflüssigung durch Kompression des Gases und darauf folgende Kühlung durch Wasser vorgenommen, wobei sich dasselbe bei $+15^{\circ}$ unter einem Druck von 6 bis 7 Atm. verflüssigt. Das für

die Verflüssigung des Chlors außer der üblichen, im mechanischen Teil beschriebenen, trocknen Kompression in Anwendung gebrachte nasse Kompressionsverfahren ist bereits erwähnt. Außerdem wird häufig, um den zur Verflüssigung nötigen Druck zu verringern, eine vermehrte Kühlung des verdichteten Gases durch Kältemaschinen in Anwendung gebracht.

Die Verdampfungswärme des flüssigen Chlors bei $+8^{\circ}$ ist = 62,7 Kalorien. Kritische Temperatur = $+146^{\circ}$, kritischer Druck = 93,5 Atm., Ausdehnungskoeffizient bei $+15^{\circ}$ = 0,00205, die spezifische Wärme zwischen 0° und 24° = 0,2262 (Knietsch). Der Erstarrungspunkt liegt bei -102° (Olszewski). Die Eigenschaften des flüssigen Chlors sind von Knietsch¹ eingehend geprüft, und die physikalischen Konstanten, Tension, Dichte und Ausdehnungskoeffizient durch grundlegende Bestimmungen ermittelt worden; ferner hat Lange² nach der bereits früher erwähnten Methode wie für NH_3 , SO_2 ³ auch für flüssiges Chlor das spezifische Gewicht für Temperaturen von -50° bis $+100^{\circ}$ festgestellt und dasselbe in guter Übereinstimmung mit den von Knietsch auf anderem Wege bestimmten Zahlen gefunden. Der Ausdehnungskoeffizient des verflüssigten Chlors steigt ebenso wie der der flüssigen schwefligen Säure stetig, aber langsam, zum Unterschied von flüssigem Ammoniak, bei welchem von einer bestimmten Temperatur ab ein auffallend schnelles Steigen bemerkbar ist. Die Ausdehnung des verflüssigten Chlors ist bei etwa 90° so groß wie die der Gase.

In der umstehenden Tabelle sind die von Lange für das spezifische Gewicht und den Ausdehnungskoeffizienten ermittelten Zahlen mit den von Knietsch für das spezifische Gewicht ermittelten in Vergleich gestellt.

Durch Erwärmen der mit flüssigem Chlor gefüllten Flaschen, dessen Ausdehnungskoeffizient bekannt ist, und Beobachtung der Drucksteigerung beim Erwärmen um 1° ermittelte Lange⁴ den Zusammendrückbarkeitskoeffizienten.

Eine Zusammenstellung der von Lange⁴ für Chlor, schweflige Säure und Ammoniak nach derselben Methode ermittelten Koeffizienten ist in Kapitel III (S. 45) wiedergegeben.

1) Liebigs Annal. 259. 100.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900. 13, 683.

3) Zeitschr. f. Kälte-Ind. 1898. 39. Chem. Ind. 1898. 191.

4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900. 13, 685.

Tabelle.

Temperatur ° C	Spezifisches Gewicht von Lange ermittelt	Mittlerer Aus- dehnungs- koeffizient	Spezifisches Gewicht nach Knietsch	Temperatur ° C	Spezifisches Gewicht von Lange ermittelt	Mittlerer Aus- dehnungs- koeffizient	Spezifisches Gewicht nach Knietsch
— 50	1,5950		1,5945	30	1,3799	0,00226	1,3815
— 45	1,5829	0,00151	1,5830	35	1,3640	0,00234	1,3683
— 40	1,5709	0,00153	1,5720	40	1,3477	0,00242	1,3510
— 35	1,5589	0,00155	1,5589	45	1,3311	0,00250	
— 30	1,5468	0,00158	1,5485	50	1,3141	0,00259	1,3170
— 25	1,5342	0,00162	1,5358	55	1,2967	0,00268	
— 20	1,5216	0,00165	1,5230	60	1,2789	0,00278	1,2830
— 15	1,5088	0,00169	1,5100	65	1,2607	0,00289	
— 10	1,4957	0,00175	1,4965	70	1,2421	0,00301	1,2430
— 5	1,4823	0,00181	1,4830	75	1,2228	0,00314	
0	1,4685	0,00187	1,4690	80	1,2028	0,00333	1,2000
5	1,4545	0,00192	1,4548	85	1,1821	0,00351	
10	1,4402	0,00199	1,4405	90	1,1602	0,00376	
15	1,4257	0,00205	1,4273	95	1,1374	0,00402	
20	1,4108	0,00212	1,4118	100	1,1134	0,00430	
25	1,3955	0,00219	1,3984				

Mit Wasser ist flüssiges Chlor nicht mischbar, Schwefel, Jod, Brom reagieren mit verflüssigtem Chlor selbst bei Temperaturen von -90° . Durch Erwärmen der mit flüssigem Chlor gefüllten Eisenflaschen hat Lange die Temperatur festgestellt, bei welcher ein Angriff derselben stattfindet. Während bei den Versuchstemperaturen von $40,2$, $63,5$, $83,4^{\circ}$ ein Angriff des Chlors auf das Eisen der Flasche nicht beobachtet wurde, war bei $96,2^{\circ}$ ein Angriff des Eisens erfolgt, so daß angenommen werden kann, daß flüssiges Chlor erst bei Temperaturen von 90° und darüber Eisen angreift. Vermutlich ist dieser Angriff durch einen minimalen Wassergehalt des flüssigen Chlors begünstigt worden. Ähnliche Erscheinungen hat auch Knietsch¹ beobachtet, welcher verflüssigtes Chlor behufs Ermittlung der Tension in einer eisernen Röhre, welche teilweise mit Schwefelsäure gefüllt war, erhitzte und hierbei bei Temperaturen über 100° Chlorwasserstoffentwicklung beobachtete. Diese führte er auf eine gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff aus der Schwefelsäure bei der Einwirkung auf Eisen zurück.

Nach den neueren Transportvorschriften müssen die Behälter einen inneren Druck von 22 Atm. (bisher 50 Atm.) ohne Form-

1) Liebigs Annal. 259. 100.

veränderung aushalten. Die höchste zulässige Füllung ist 1 kg verflüssigtes Chlor = 0,8 l Fassungsraum (bisher 1 kg = 0,9 l), die Druckprobe der Flaschen ist alle 2 Jahre zu wiederholen. Der Probedruck von 22 Atm. ist bei vorschriftsmäßig gefüllten Behältern bei 68,8° erreicht. Da, wie bereits erwähnt, die Angriffstemperatur des verflüssigten Chlors auf Eisen erheblich höher, bei etwa 90° liegt, so bieten die Transportbehälter genügende Sicherheit gegen Explosionsgefahr. Die Gegenwart von Wasser in mit verflüssigtem Chlor angefüllten Behältern ist auf alle Fälle sorgfältig zu vermeiden.

Kohlensäure CO₂.

Die technische Herstellung der flüssigen Kohlensäure hat sich seit der ersten fabrikmäßigen Darstellung durch Dr. Raydt im Jahre 1878 in überaus kurzer Zeit zu einer eigenen wohlausgebildeten Industrie entwickelt, die im Vergleich mit dem Umfange des Verwendungsgebiets der anderen verflüssigten Gase den größten Verbrauch zeigt. Dieser Umstand war für die Entwicklung der gesamten Industrie dieser Art von hervorragender Bedeutung, da die bei der Verflüssigung der Kohlensäure gemachten Erfahrungen von befruchtendem Einfluß auf die Entwicklung der Kompressionsmaschinen waren. Unterstützt wurde dieses Emporblühen durch einen außerordentlichen Reichtum Deutschlands an natürlichen Kohlensäurequellen in der Nähe erloschener vulkanischer Bildungen. Durch Umwälzungen, welche sich auf der Erdoberfläche vollzogen, wurde eine Zerklüftung des Gesteins bewirkt und damit der im Urgestein eingeschlossenen Kohlensäure ein Austritt ermöglicht.

Diese durch Spalten und Risse an die Erdoberfläche gelangte Kohlensäure tritt als Gasquelle häufig unter dem Druck mehrerer Atmosphären zutage.

Wenn auch die Unterscheidung zwischen künstlicher und natürlicher Kohlensäure nur eine Berechtigung in bezug auf ihre Herkunft, nicht auf ihre Eigenschaften hat, so hat sich doch die Bezeichnung der auf chemischem Wege hergestellten Kohlensäure als künstlicher Kohlensäure allgemein eingeführt, um sie von der natürlich vorkommenden zu unterscheiden.

Natürliche Kohlensäurequellen.

Diese Kohlensäurequellen sind meist bei Bohrungen im Gebiet der kohlenensäurehaltigen natürlichen Sauerlinge zutage getreten oder verdankten, wie z. B. die Sondraquelle in Thüringen, welche bei Beginn unter einem Druck von 16,5 Atm. an die Oberfläche trat, den Aufschluß einer Bohrung auf Kalisalze. Leider sind derartige Gasquellen häufig nach jahrelangem regelmäßigem Abfluß plötzlich versiegt oder schwächer geworden, so daß sich deren industrielle Verwertung nur unter gleichzeitiger Sicherung der nötigen Apparate zur künstlichen Herstellung der Kohlensäure, im Falle des Versagens der Gasquellen, mit Sicherheit erreichen läßt.

Geschichtliche Entwicklung.

Eine geschichtliche Beschreibung der Kohlensäure-Industrie ist von Dr. N. Wender „Die Kohlensäure-Industrie“ (im Verlag von Max Brandt, Berlin 1901) erschienen, sowie in der Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie 1900 veröffentlicht, außerdem ist die Entwicklung der Kohlensäure-Industrie in derselben Zeitschrift 1904 von Dr. Luhmann eingehend unter Beschreibung der Fabrikationsverfahren zusammengestellt und als Sonderausgabe zum 25jährigen Jubiläum der ersten technischen Anwendung von flüssiger Kohlensäure 1879 bis 1904 („Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure“ von Dr. E. Luhmann) im Buchhandel erschienen.¹

Darstellung der künstlichen Kohlensäure.

Trotz des häufigen Vorkommens von natürlichen Kohlensäurequellen sind namentlich durch den Umstand, daß diese meist abseits von den Verbrauchszentren liegen, zahlreiche Verfahren im Gebrauch, bei welchen künstlich hergestellte Kohlensäure zur Verflüssigung gebracht wird. Diese Verfahren zerfallen in solche, welche direkt reine gasförmige Kohlensäure ohne wesentliche Beimengung fremder nicht verdichtbarer Gase ergeben, wie z. B. die Zerlegung von Karbonaten durch Säure, Erhitzen von Magnesit in Retorten oder die Gewinnung der Gärungskohlensäure. Bei diesen Verfahren genügt es, die Kohlensäure nach entsprechender Reinigung zu trocknen, um sie unmittelbar durch Kompressionsmaschinen zur Verflüssigung zu bringen.

1) Verlag Max Brandt & Co., Berlin.

Im Gegensatz hierzu stehen die Absorptionsverfahren, bei welchen Kohlensäure aus CO_2 -haltigen Gasgemischen, wie sie als Endprodukt der Verbrennung von Kohlenstoff erhalten werden, zunächst chemisch vermittelt der Alkalikarbonate als Bikarbonat gebunden und hierdurch von den anderen Gasen getrennt werden muß.

Die Abscheidung der Kohlensäure aus den so erhaltenen Lösungen erfolgt meist durch Erhitzen derselben, wodurch die als Bikarbonat vorhandene Kohlensäure größtenteils wieder gasförmig abgeschieden wird, um durch darauffolgende Kompression zur Verflüssigung gebracht zu werden. Eine Kombination beider Arbeitsweisen liegt in dem Verfahren zur Ausnutzung der Kalk-ofengase, wobei erheblich konzentriertere Gase als beim Verbrennungsprozeß erhalten werden. Die Bindung der Kohlensäure erfolgt jedoch ebenfalls nach dem hier näher beschriebenen Absorptionsverfahren.

Absorptionsverfahren.

Für die Absorption der Kohlensäure aus Verbrennungsgasen wird allgemein eine Lösung von kohlen-saurem Kali, Pottasche, angewandt, welches gegenüber dem Natriumkarbonat durch seine Leichtlöslichkeit den Vorzug verdient.

Leitet man die bei der Verbrennung entstandenen CO_2 -Rohgase durch konzentrierte Pottaschelösungen, so nimmt das kohlen-saure Kali die Kohlensäure auf und geht bis zu einem gewissen Grade in doppeltkohlen-saures Kali über. Letzteres spaltet beim Erhitzen der wässrigen Lösung die Kohlensäure des Bikarbonats wieder ab. Wenn auch die Sättigung der Pottasche nicht direkt bis zur theoretischen Bikarbonatbildung geht, so ist doch die Herstellung solcher an leicht gebundener Kohlensäure reicher Lösungen die einfachste Methode, um aus den Verbrennungsgasen des Kohlenstoffes, wozu meist Koks angewandt wird, technisch Kohlensäure herzustellen, wobei die bei der Verbrennung des Koks durch vorhergehende Vergasung im Generator erhaltene Wärme gleichzeitig zum Abkochen der Lösungen benutzt wird. Die angewandte Pottaschelösung geht nach der Abkochung immer wieder in den Fabrikationsgang zurück, so daß der Verlauf des Verfahrens ein kontinuierlich geschlossener ist unter Anwendung derselben Pottaschemenge, während als Ausgangsmaterial nur die Beschaffung des Brennmaterials, Koks, nötig ist.

Die Einzelheiten dieser Verfahren sind insbesondere in dem schon erwähnten Buche von E. Luhmann beschrieben und in

vielen Abhandlungen, teils in der Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie, teils in der Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase¹, veröffentlicht.

Eine übersichtliche Zusammenstellung haben ferner E. Schmatolla² und O. Wentzky³ gegeben.

Kohlensäure aus natürlichen Gasquellen.

Von den oben genannten Verfahren sei zunächst die Gewinnung der flüssigen Kohlensäure aus den natürlichen Gasquellen erwähnt. Wenn die Kohlensäuregase genügend rein, d. h. nicht durch Beimischung fremder Gase oder durch mitgerissenes Wasser für diesen Zweck zuerst einer Entfernung der Beimengungen unterworfen werden müssen, so genügt es, das Bohrloch im Gestein abzudichten und gegen Einbruch zu sichern oder die Gasausströmungsstellen durch Überdecken mit einer Glocke zu fassen und die CO₂-Gase nach einem gemeinschaftlichen Sammelbehälter, einem Gasometer, zu leiten. Nach Entfernung etwa mitgerissenen Wassers ist die Kohlensäure zu trocknen und zu reinigen. Das Trocknen der gasförmigen Kohlensäure geschieht in durch Wasser gefüllten Röhrenkühlern und Durchleiten der Kohlensäure durch mit Chlorkalzium in fester Form gefüllte eiserne Zylinder ohne Anwendung von Druck. An Stelle des Chlorkalziums kann auch mit Vorteil konzentrierte Schwefelsäure verwandt werden, welche man in verbleiten Kokstürmen herunterrieseln läßt, wobei die Kohlensäuregase der Schwefelsäure entgegengeführt werden. Diese Art des Trocknens setzt jedoch eine Wiederverwendung der Schwefelsäure durch Eindampfen voraus. Da die Kohlensäurequellen häufig an isolierten oder zur Ausnutzung ungünstig gelegenen Fundorten zutage treten, so kommt zuweilen die Weiterleitung der Gase bis zum Orte der Verflüssigung in Frage; dies geschieht alsdann meist durch im Boden liegende eiserne Rohrleitungen durch den eigenen Druck der Kohlensäuregase. Die Verwendung der natürlichen Kohlensäure setzt große Reinheit der Gase voraus, da schon wenige Prozente fremder Gase die direkte Verflüssigung sehr erschweren würden. Während die Abscheidung etwa mitgerissenen Wassers vor der Verflüssigung leicht zu erreichen ist, wird zur Entfernung der Fremdgase ein Verfahren

1) Verlag von Karl Steinert, Weimar.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, **13**, 1284, 1898.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, **13**, 1193.

benutzt, bei welchem die Kohlensäuregase mit Wasser unter hohem Druck in Berührung gebracht werden, wobei dasselbe durch entsprechende Anordnung in der Hauptmenge Kohlensäure aufnimmt, während die Fremdgase entweichen.¹ Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser wird alsdann unter gewöhnlichem Druck zerstäubt und gibt hierbei die gelöste Kohlensäure wieder ab.

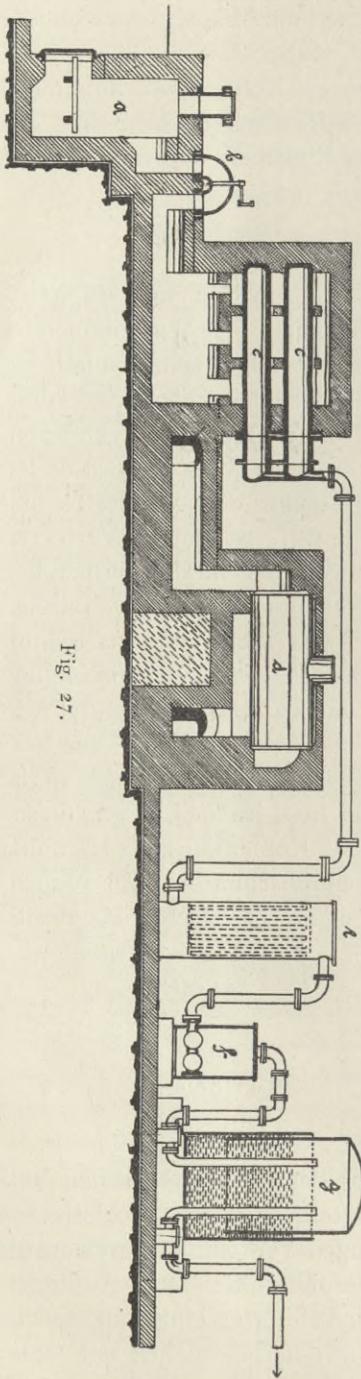
Magnesitverfahren.

Von den chemischen Verfahren sei zunächst das Magnesitverfahren erwähnt, bei welchem aus natürlich vorkommender kohlenaurer Magnesia, dem Magnesit, die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben wird, wobei das zurückbleibende Magnesiumoxyd, sogenannte Magnesia, zur Herstellung von feuerfesten Materialien und anderen chemischen Zwecken Verwendung findet. Während früher auch die nasse Zersetzung des Magnesits und anderer Karbonate durch Säure üblich war, ist dieses Verfahren heute kaum mehr in Anwendung, weil die hierbei erhaltenen Magnesiasalze meist billiger aus den Nebenprodukten der Kalisalzgewinnung erhalten werden können. Das Glühverfahren ist nur dann wirtschaftlich zu gestalten, wenn es keine Verunreinigung des gebrannten Magnesits herbeiführt und das Gas frei von fremden Gasen erhalten wird, eine vorhergehende Absorption vor der Verflüssigung also nicht mehr notwendig ist. Als Ausgangsmaterial dient nahezu ausschließlich der auf der Insel Euboea bergmännisch gewonnene Magnesit, welcher bis zu 50 % Kohlensäure als Karbonat enthält. Beifolgende Analyse zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung eines Euboea-Magnesits und eines schlesischen Magnesits.

	Euboea-Magnesit	Schlesischer Magnesit
MgO	46,93 %	44,06 %
CO ₂	51,67 „	48,10 „
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0,58 „	0,32 „
SiO ₂	0,20 „	5,02 „
CaO	0,42 „	1,26 „
H ₂ O	0,20 „	1,24 „

Der Euboea-Magnesit besitzt vor dem schlesischen den Vorzug größerer Reinheit, während im steirischen und schlesischen häufig Streifen organischer Einlagerungen vorkommen, welche die Kohlensäure verunreinigen und eine besondere Reinigung bedingen. Der getrocknete Magnesit wird in eiserne Retorten eingefüllt, welche in einem zweckmäßig durch Generatorfeuerung beheiztem Ofen-

1) D. R. P. 90 327.



system liegen. Bei 700 bis 800⁰ gibt der Magnesit nahezu sämtliche Kohlensäure in Gasform ab. Schamottetretorten sind hierzu nicht genügend gasdicht. Die rationelle Durchführung des Retortenverfahrens ermöglicht es mit dem Absorptionsverfahren in Wettbewerb zu treten unter der Voraussetzung, daß für das hierbei entstehende Endprodukt, die Magnesia, Absatz vorhanden ist. Beifolgende Anordnung (Fig. 27) zeigt das Retortenverfahren, wie es von der Firma Zahn¹ ausgeführt wird. Das aus der Kohle im Generator *a*, dessen Form sich nach der zur Verwendung kommenden Kohle zu richten hat, erzeugte Gas wird durch die Gasventile *b* zum Ofen geleitet, umspült dort die Retorten *c*, in denen der Magnesit gebrannt wird. Die Retorten sind entweder aus Gußstahl oder Stahlröhren hergestellt und in der Weise in die Verbrennungskammer eingemauert, daß diese gleichmäßig erhitzt werden; durch Trennung der Retorten in einen Kopfteil und den eigentlichen Retortenteil braucht im Falle des Schadhafwerdens nur letzterer ersetzt zu werden. Die Retorten *c* liegen meist zu viert in einer Verbrennungskammer, dem Ofen. Die Beschickung für eine einmalige Füllung beträgt etwa 150 kg Magnesit. Nach dem Entweichen der zuerst austretenden Luft wird die Kohlensäure auf Reinheit geprüft, hierauf mit der gemeinsamen Kohlensäure-Gasleitung verbunden, von wo sie zum Kühler *e* und dem

1) Firma Ingenieur Zahn, Berlin W. 15.

Wäscher *f* gelangt. Dort werden die Kohlensäuregase durch Berührung mit oxydierenden Mitteln gereinigt und gelangen zum Gasometer *g*, von hier nach Trocknung direkt zur Verflüssigung. Bei richtiger Feuerführung im Ofen ist der Retorteninhalte bis auf 1,0 bis 2,0% Kohlensäure gebrannt, während die Abhitze des Retortenofens dazu benutzt wird, um den Dampfkessel *d* zu heizen und die nötige Kraft zur Kompression zu liefern. Das Magnesitverfahren ist ebenfalls von E. Schmatolla¹ an Hand einer Zeichnung beschrieben.

Die aus Magnesit hergestellte Kohlensäure enthält zuweilen Spuren Kohlenoxyd, dessen Anwesenheit auf Zerlegung der Kohlensäure an den glühenden Retortenwandungen zurückzuführen ist.

Gärungskohlensäure.

Die Verwertung der im Verlauf der alkoholischen Gärung in Brauereien und Brennereien gebildeten Kohlensäure zur Verflüssigung ist im Vergleich zu der auf chemischem Wege hergestellten Menge als gering zu bezeichnen, da die Menge der verfügbaren Kohlensäure von dem Umfang des Fabrikationsbetriebes abhängig ist und vor der Verflüssigung eine eingehende Reinigung der Kohlensäure von den gleichzeitig bei der Gärung entstehenden Nebenbestandteilen erforderlich ist. Auch das zur Gewinnung einer möglichst luftfreien Kohlensäure bedingte Abdecken der Gärbehälter führt zu Unbequemlichkeiten im Betrieb. Trotzdem findet in Brauereien die Nutzbarmachung der Kohlensäure für den eigenen Bedarf zuweilen statt. Ferner wurde die Bindung der Gärungskohlensäure an Natriumkarbonat in trockener Form in Form von Natriumbikarbonat und die spätere Abscheidung der Kohlensäure durch Glühen in Vorschlag gebracht.² Zur Bildung des Bikarbonats ist hierbei die gleichzeitige Zufuhr von Wasser, meist in Form von Dampf, welcher über die in dünner Schicht ausgebreitete Soda zerstäubt wird, nötig.

Absorptionsverfahren.

Wie bereits erwähnt, werden beim Absorptionsverfahren die gekühlten Rohgase, welche entweder im Anschluß an einen Kalkofen mit etwa 30% CO₂ oder durch Verbrennung von Koks im Generatorofen mit etwa 18% bis 20% CO₂ erhalten werden, nach

1) Eis- u. Kälte-Ind. Berlin 1901, 67.

2) D. R. P. 91 169 u. 98 927.

Entfernung des Flugstaubs und etwaiger, aus dem Schwefelgehalt des Koks stammender schwefliger Säure durch Waschen mit Wasser oder Sodalösung, meist ohne Anwendung von Druck in möglichst innige Berührung mit Pottaschelösung gebracht, welche hierbei die Kohlensäure aus den Rohgasen aufnimmt. Aus dieser so erhaltenen Bikarbonatlösung wird in einem Heizkessel, welcher durch die Heizgase eines Generators oder durch die Abgase vom Kalkofen geheizt wird, die luftfreie Kohlensäure zugleich mit Wasserdampf abgeschieden und nach Kühlung und Trocknen des Gases zur Kompression abgeleitet, während die abgekochte Pottaschelauge nach Austausch der Wärme an die im Gegenstrom zufließende gesättigte Lauge abgekühlt und zur Weiterabsorption verwendet wird. Die Wirtschaftlichkeit derartiger Anlagen beruht auf einer rationellen Ausnutzung der Wärme, indem der Koks im Generator vergast wird und die bei der Verbrennung der Generatorgase in einer Verbrennungskammer entwickelte Wärme zur Abkochung der gesättigten Bikarbonatlösung ausgenutzt wird. Das Verfahren zur Abscheidung der Kohlensäure aus Gasgemischen durch Bindung als Alkali-Bikarbonat in wässriger Lösung nach Ozouf¹ ist die am meisten ausgeübte Methode zur Darstellung künstlicher Kohlensäure. Diese ist in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1898, 11, 1193 von O. Wentzky, sowie 1900, 13, 1284 von E. Schmatolla eingehend beschrieben.

Die zahlreichen patentierten Verfahren zur Kohlensäuregewinnung benutzen denselben Vorgang einerseits unter Bevorzugung in der Wahl des Brennmaterials durch Verbrennung im Koksofen oder Generator, andererseits in der Absorption durch Änderung der Druckverhältnisse oder durch Benutzung der Wärme der Verbrennungsgase zur Abkochung der Lauge oder zur Erzeugung von Kraft durch Verbrennung im Explosionsmotor behufs Kompression der durch Abkochung erhaltenen Kohlensäure, sowie in der Anordnung zur Abkochung der gesättigten Lauge unter Benutzung der mit Wasserdampf entweichenden Kohlensäure zur Kraft-erzeugung.

Ohne einem dieser zahlreichen Verfahren eine besondere Bevorzugung zu geben, seien zunächst die in den meisten Fällen wiederkehrenden Vorgänge aufgezählt.

1. Verbrennung von Koks im Schacht- oder Generatorofen unter gleichzeitiger Benutzung der Wärme der Verbrennungsgase

1) G. H. Ozouf, Franz. Pat. 28, 1 (1863); Engl. Pat. 1498, 16, 6 (1864). Dingers polyt. Journal Bd. 177, 220.

zum Abkochen der gesättigten Lauge und Gewinnung möglichst hochprozentiger Rohgase.

2. Entfernung des Flugstaubs, sowie der schwefligen Säure und Abkühlung der Rohgase.

3. Absorption der Kohlensäure aus den Ofengasen durch Bindung an Pottaschelösung.

4. Reinigung und Abkühlung der durch Abkochen der Bikarbonatlauge erhaltenen Kohlensäure und Verflüssigung derselben durch Kompressionsmaschinen.

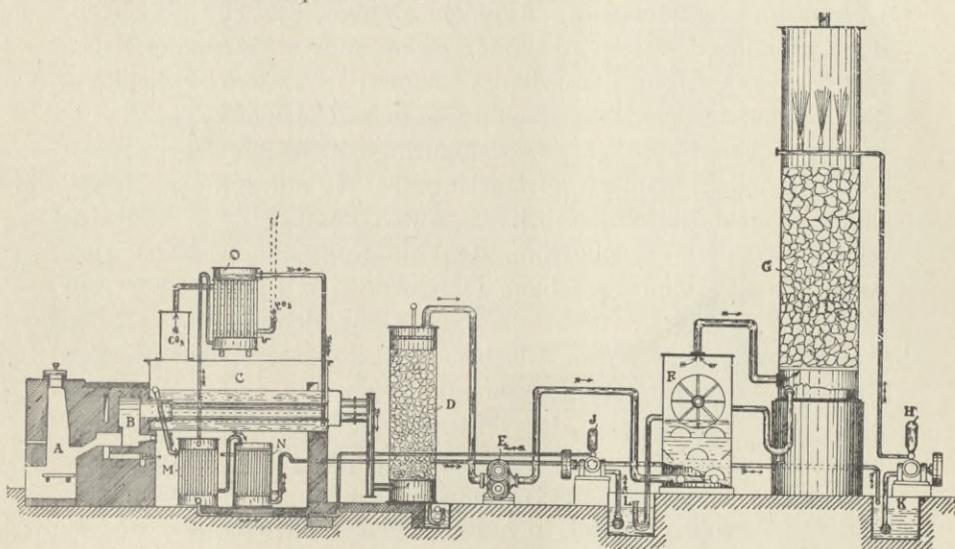


Fig. 28.

Fig. 28 zeigt eine schematische Darstellung einer derartigen Anlage aus Koksverbrennungsgasen nach Schmatolla.¹

Im Generator *A* wird Koks verbrannt bzw. vergast und das hierbei erhaltene Gasmisch durch vorgewärmte Luft in der Verbrennungskammer *B* zu Kohlensäure verbrannt, wobei die Verbrennung derart geregelt wird, daß weder unverbranntes Kohlenoxyd noch Schwefelwasserstoff infolge ungenügender Luftzufuhr entstehen kann. Unmittelbar im Anschluß an die Verbrennungskammer durchstreichen die heißen Verbrennungsgase den Kocher *C*, welcher nach Art eines Flammrohrkessels gebaut ist. In diesem findet die Abkochen der gesättigten Lauge durch Erhitzen bis zum Siedepunkt statt, wobei die Hauptwärmemenge der Verbrennungsgase ver-

1) Eis- und Kälte-Ind. 1901, 75.

braucht wird. Die auf diese Weise bereits stark abgekühlten Feuergase mit etwa 18% Kohlensäure gelangen von hier in den mit Wasser berieselten und mit Kalksteinen gefüllten Waschturm *D*, wo Flugstaub und schweflige Säure entfernt werden. Zur Überwindung des hierdurch gegebenen Widerstandes saugt das Gebläse *E* die Verbrennungsgase an, gleichzeitig den Widerstand in den darauf folgenden Absorptionsapparaten *F* und *G* überwindend.

Für die Absorption der kohlenensäurehaltigen Rohgase sind mannigfache Anordnungen üblich, z. B. Rührwerke, in welchen die Lauge fein zerstäubt wird. Häufiger werden, wie hier, bis 20 m hohe zylindrische, mit Koks oder einem anderen Füllmaterial gefüllte, eiserne Absorptionszylinder benutzt, durch welche die Rohgase hindurchgeleitet werden. Je nach der Menge der zur Verfügung stehenden Rohgase werden mehrere derartige Türme unter sich verbunden, während gleichzeitig die bis auf etwa 40° abgekühlte abgekochte Pottaschelauge durch Pumpe *H* in möglichst feinem Strahl im Gegenstrom über die Koksfüllung verteilt wird, wobei sie sich allmählich beim Durchfließen mit Kohlensäure anreichert. In Fig. 28 fließt die Lauge aus dem Turm *G* in den Absorptionsapparat *F*, in welchem die Rohgase glockenförmige Gasfänger durchstreichen, während gleichzeitig im oberen Teil eine feine Zerstäubung der Pottaschelauge durch Spritzwellenapparate erfolgt. Die auf diese Weise gesättigte Lauge fließt nach *L* ab und wird mittels Pumpe *J* durch die Vorwärmer *M* und *O* in den Heizkessel, den Laugekocher *C* befördert, wo die als Bikarbonat gebundene Kohlensäure größtenteils wieder abgegeben wird, worauf sie als sogenannte arme Lauge durch die Vorwärmer und Kühler *M* und *N* abfließt. Hierbei wird die im entgegengesetzten Sinne zufließende kalte gesättigte Lauge vorgewärmt und die abgekochte Lauge selbst so weit abgekühlt, daß sie nach Kühlung mit Wasser bis auf etwa 40° von neuem zur Absorption benutzt werden kann. Die Ausnutzung des Kohlenensäuregehaltes der Rohgase erfolgt nur bis zu einem gewissen Grade, so daß nur ungefähr die Hälfte der Gesamtkohlensäure gebunden werden kann, während die nicht absorbierten Gase, in der Hauptmenge Stickstoff, am Ende des Systems ins Freie entweichen.

Fig. 29 zeigt eine Anlage zur Reindarstellung von Kohlensäure aus Kalkfengasen nach Ernst Schmatolla¹, Dipl.-Hütten-Ingenieur, Berlin SW. 11. Hierbei wird Kalkstein in dem Brenn-

1) Eis- und Kälte-Ind. 1901, 73.

schacht A des Kalkofens gebrannt; er erhält die Koksgeneratorgase aus dem seitlich dargestellten Generator G . Die Beschickung mit Kalk geschieht durch den Fülltrichter F , die Generatorgase verbrennen im Schachtofen mit gleichzeitig durch C zugeführter Sekundärluft, wodurch die Kohlensäure des Kalksteins ausgetrieben wird und mit den Verbrennungsgasen als Rohgas mit etwa 30% Kohlensäure entweicht. Diese Rohgase werden durch einen Exhaustor angesaugt, wobei sich in R der Flugstaub niederschlagen soll, und gelangen in den Röhrenkessel k_1 , in welchem die in den Ofengasen enthaltene Wärmemenge zum Vorwärmen der Bikarbonatlösung benutzt wird. Von hier gelangen die Rohgase zum Wasch- und Kühlturm W_1 , wo sie durch Wasser gewaschen und von schwefliger Säure befreit werden. Der erwähnte Exhaustor P drückt die Gase in den Absorptionszylinder B , in welchem die Sättigung der Pottaschelauge stattfindet. In dem Absorptionsapparat B_1 werden die von B kommenden Rohgase nochmals der Einwirkung von durch Spritzwellen feinst verteilter Pottaschelauge ausgesetzt, während die nicht absorbierten Gase schließlich ins Freie austreten. Der Weg $r - r_5$ kennzeichnet den Weg der Rohgase, während die Pottaschelauge auf dem Weg $s - s_5$ durch die Apparate hindurchgeführt wird, hierbei Kohlensäure aus den Rohgasen aufnimmt und beim Erhitzen dieselbe als reine luftfreie Kohlensäure wieder abgibt. Die zu sättigende Lauge wird durch Pumpe p in den Absorptionszylinder B eingepumpt und durchfließt diesen von oben nach unten, tritt durch s_1 in die Röhrenwärmer V und V_1 , wo sie in V durch im entgegengesetzten Sinne fließende abgekochte Lauge, sowie in V_1 durch die mit den heißen reinen Kohlensäuregasen entweichenden Wasserdämpfe vorgewärmt wird, und gelangt zum Vorkocher k_1 , welcher durch die heißen Kalkofengase erhitzt wird. Die bereits hier beginnende Abkochung der Lauge findet in verstärktem Maße in dem Kocher K , welcher durch Frischdampf geheizt ist, statt, worauf die von Bikarbonat-Kohlensäure größtenteils befreite Lauge durch t zum Vorwärmer V und durch t_1 zum Laugenkühler N abfließt, um von neuem den Kreislauf zu beginnen. Aus dem Kocher K entweicht reine wasserdampfhaltige Kohlensäure, welche durch k in den Vorwärmer V_1 zum Gaskühler M und durch k_2 zum Gasometer H geführt wird. Während bei der Mehrzahl der Absorptionsverfahren die Wärme der verbrennenden Generatorgase zur Abkochung der gesättigten Lauge verwendet wird, ist dies, falls wie hier Kalkofengase verwendet werden, nicht in demselben Maße möglich, weil die Hauptwärme der verbrennenden Koksgase bereits an den zu brennenden

Kalkstein abgegeben wurde. In diesem Falle ist, wie in Fig. 28 zur Abkochung der gesättigten Lauge noch eine besondere Dampferzeugungsstelle notwendig, welche zugleich den Dampf für den maschinellen Antrieb der Pumpen, des Exhaustors, sowie der Kompressoren liefert.

Für die Abkochung der gesättigten Lauge sind eine Reihe von Apparaten in Vorschlag gebracht worden, neben dem in Fig. 28 angedeuteten Kessel *C* sind hierzu Gefäße mit Dampf-schlangen, oder auch mit direkter Feuerung benutzt worden, während die Koksverbrennungsgase zur Dampferzeugung dienen. Ferner wurden Röhrenkessel, stehender oder liegender Konstruktion, angewandt, wobei die Abkochung durch die Verbrennung der vom Generator kommenden Gase erfolgt. Nach den heute üblichen Verfahren und dem von Spezialfirmen für den Bau derartiger Anlagen garantierten Koksverbrauch ist anzunehmen, daß aus den Verbrennungsgasen von 1 kg Koks mehr als 1 kg flüssige Kohlensäure erhalten wird, wobei neben den zur Abkochung der gesättigten Lauge verbrauchten Generatorgasen noch genügend Gase zur Verfügung stehen, um durch Verbrennung derselben im Explosionsmotor die maschinelle Kraft für die Verflüssigung, sowie für den Antrieb der Pumpen zu erhalten, während die Verbrennungsgase nach Absorption in Pottaschelösung zur Darstellung reiner Kohlensäure benutzt werden. Spezialkonstruktionen der Firma G. A. Schütz, Wurzen i. S., sowie der Sürther Maschinenfabrik, Sürth b. Köln sollen für 1 kg fertiger Kohlensäure erheblich weniger als 1 kg Gaskoks verbrauchen und gleichzeitig die gesamte maschinelle Energie für den Betrieb der Anlage erzeugen.

Sürther Verfahren.

Dieses unterscheidet sich von den meist üblichen Verfahren dadurch, daß die Absorption der Rohgase nicht bei der meist angewandten Temperatur von etwa 35 bis 45° und bei einem wenig von dem Atmosphärendruck abweichenden Druck, sondern bei erhöhter, nahezu dem Siedepunkt gleichkommender, Temperatur unter dem Druck mehrerer Atmosphären stattfindet. Bei demselben werden nach D. R. P. 162655 (E. A. Behrens und J. Behrens) zunächst Generatorgase im Zylinder eines Motors verbrannt, die Auspuffgase durch eine Pumpe komprimiert und mit der zu sättigenden Lauge bei Temperaturen von nahezu 100° in innige Berührung gebracht. Durch diese Absorption unter Druck soll eine viel

höhere Sättigung erreicht werden, während die Entgasung, entsprechend der Abkochung, stattfinden soll, sobald die gesättigte Lauge unter normalen, d. h. Atmosphärendruck gebracht wird. Eine eigentliche Abkochung der Lauge soll hierbei nicht erforderlich sein, sondern die gesamte Energie des Brennmaterials wird zur Erzeugung mechanischer Kraft verbraucht. Nach der in der Zeitschrift für Kohlensäure-Industrie 1906, 9 zu dem Verfahren des D. R. P. 162655 gegebenen Erläuterung wird nach einer in Fig. 30 schematisch wiedergegebenen Anordnung des neuen Sürther Verfahrens der Heizstoff, Koks, Anthrazit oder Braunkohle im

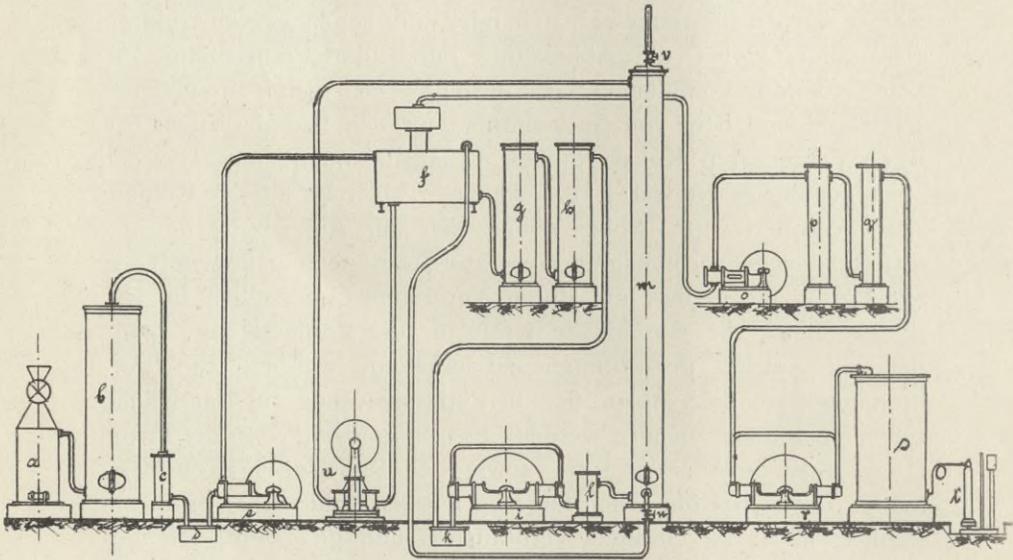


Fig. 30.

Generator *a* vergast. Die so erhaltenen Gase werden in dem Skrubber *b* von Flugstaub befreit und gelangen durch den Teerabscheider *c* und durch den Wasserabscheider *d* zum Motor *e*, in dessen Zylinder sie zur Verbrennung gebracht werden. Die heißen Abgase des Motors entweichen durch ein in dem Entgaser *f* enthaltenes Röhrensystem, wobei sie ihre Wärme auf die gesättigte Absorptionsflüssigkeit übertragen, in die beiden Wäscher *g* und *h*, in welchen etwa noch vorhandene schweflige Säure entfernt wird. Das Gasmischung wird, nachdem es den Wasserabscheider *k* passiert hat, von der Absorptionspumpe *i* angesaugt und in den unter dem Druck mehrerer Atmosphären stehenden Turm *m* gedrückt, in welchem durch innige Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit

die Sättigung der Pottaschelauge stattfindet. Aus dem Sättigungsturm fließt die Lauge durch ein Regulierventil *n* in den Entgaser *f*, in welchem die Entwicklung der reinen Kohlensäure unterstützt durch die von *e* kommenden heißen Gase stattfindet, während die entgaste Lauge wieder durch Pumpe *u* in den Absorptionsturm *m* geführt wird. Die in *f* entwickelte Kohlensäure geht zum Vorkompressor *o*, wird durch die mit Chlorkalzium *p* und Holzkohle *q* gefüllten Zylinder getrocknet, gereinigt und, wie üblich, durch den Compound-Kompressor *r* auf etwa 60 Atm. verdichtet, durch Wasserkühlung im Kondensator *s* verflüssigt und in die auf der Wage *t* befindlichen Flaschen gefüllt.

Die Vorteile dieses unter Druck arbeitenden Verfahrens sollen neben geringem Brennstoffverbrauch und einer wenig umfangreichen Apparatur in dem Umstande bestehen, daß statt Koks auch billigerer Brennstoff wie Anthrazit oder Braunkohle verwendet werden kann. Immerhin ist der Kraftaufwand zur Kompression der Rohgase ein bedeutender, und die wenn auch weniger umfangreiche Apparatur muß dem angewandten Druck entsprechend stärker konstruiert werden.

Andere Verfahren, eine vermehrte Absorption und eine stärkere Abkochung der gesättigten Lauge durch Überführung in Schaum zu bewirken, führten zu D. R. P. 157255 und lassen zugleich das Bestreben erkennen, diese Methoden weiter zu vervollkommen, da die zur Absorption der Kohlensäure und Wiederabkochung in einem derartigen Apparatesystem zirkulierenden Laugenmengen ganz erhebliche sind und zur Fortbewegung umfangreiche Pumpen, Vorwärmer und Kühler zur jedesmaligen Erwärmung und Wiederabkühlung der Laugenmengen erfordern, wobei entstehende Wärmeverluste durch Mehraufwand an Koks gedeckt werden müssen. Welches der hier beschriebenen Verfahren als das am günstigsten arbeitende bezeichnet werden kann, hängt von den Nebenumständen ab. Dort, wo ein gleichmäßiges Absatzgebiet für den gebrannten Kalk vorhanden ist, verdient die Verwertung der Kalkofengase deshalb den Vorzug, weil hierbei Gase von etwa 30 % CO_2 erhalten werden können, und infolgedessen die Anreicherung der Absorptionslauge an Bikarbonat erheblich rascher als bei den Verbrennungsgasen mit etwa 18 % CO_2 vor sich geht. Diesem Vorteil der Verwendung der Kalkofengase steht als Nachteil eine besondere Abkochung der Bikarbonatlösung gegenüber, da die Abhitze der Kalkofengase hierzu nicht ausreicht, während beim Koksverfahren die Abkochung

der Bikarbonatlauge durch die Hitze der Verbrennungsgase erfolgt. Stets wird jedoch dasjenige Verfahren den Vorzug verdienen, bei welchem die an Bikarbonatkohlensäure reichste Lauge bei möglichst weit erreichbarer Abkochung erzielt wird.

Auf die vollkommene Verbrennung der Ofengase ist beim Absorptionsverfahren besonders zu achten. Um die Reinheit der zur Absorption gelangenden Rohgase zu prüfen und deren CO_2 -Gehalt festzustellen, werden sie im Orsatschen Apparat geprüft. Die Entfernung etwaiger schwefliger Säure vor der Absorption ist notwendig, weil andernfalls die Pottaschelauge durch Sulfat- und Sulfitbildung verunreinigt und zur Absorption untauglich würde.

Bei richtig durchgeführter Verbrennung nimmt die Pottaschelauge nur CO_2 aus den Rohgasen auf und gibt sie beim Abkochen der gesättigten Bikarbonatlösung zugleich mit Wasserdampf ab, letzterer wird durch Abkühlung kondensiert, so daß luftfreie Kohlensäure erhalten wird. Falls die Kompressoren keine Luft einsaugen, ist auch die verflüssigte CO_2 luftfrei, was durch Entnahme der CO_2 aus den gefüllten Flaschen leicht festgestellt werden kann, indem beim Durchleiten des Gases durch konzentrierte Kalilauge alle CO_2 absorbiert wird, während fremde Gase, wie Luft und Stickstoff, zurückbleiben. Geringe Mengen Luft bleiben übrigens in der verflüssigten CO_2 gelöst, während größere Mengen sich oberhalb der Flüssigkeitsschicht in den Vorratsbehältern ansammeln.

Verflüssigung der gasförmigen Kohlensäure durch Kompressionsmaschinen.

Die Verflüssigung der, wie eingangs erwähnt, getrockneten und gereinigten Kohlensäure erfolgt meist in 3 Stufen durch Kompression und Wasserkühlung. Fig. 31 zeigt einen zweistufigen Kohlensäurekompressor mit Riemenantrieb der Sürther Maschinenfabrik. Bei dieser meist gebräuchlichen Anordnung wird die Kohlensäure, in einem besonderen in der Zeichnung nicht aufgeführten Vorkompressor in einer Vorstufe bis auf etwa 3 Atm. verdichtet.

Bei der Annahme einer Temperatur des Kühlwassers von etwa 15° erfolgt die Verflüssigung unter einem Drucke von etwa 60 Atm. Zur Schmierung des Kompressors kann nur Glyzerin, kein Öl, verwendet werden, weil letzteres sich an den heißen Zylinderwandungen zersetzen und dem fertigen Produkt einen unangenehmen Geruch geben würde. Bei dieser Ausführung sind Zylinder und Kolbenstange mit Wasser gekühlt, während die Ventil-

gehäuse ebenfalls von Kühlwasser umgeben sind. Der Niederdruckzylinder *A* saugt das vom Vorkompressor kommende abgekühlte Gas mit einem Druck von etwa 3 Atm. an und verdichtet es zunächst durch Kompression bis auf 15 Atm. Vom Niederdruckzylinder gelangen die Gase durch den Glycerin-

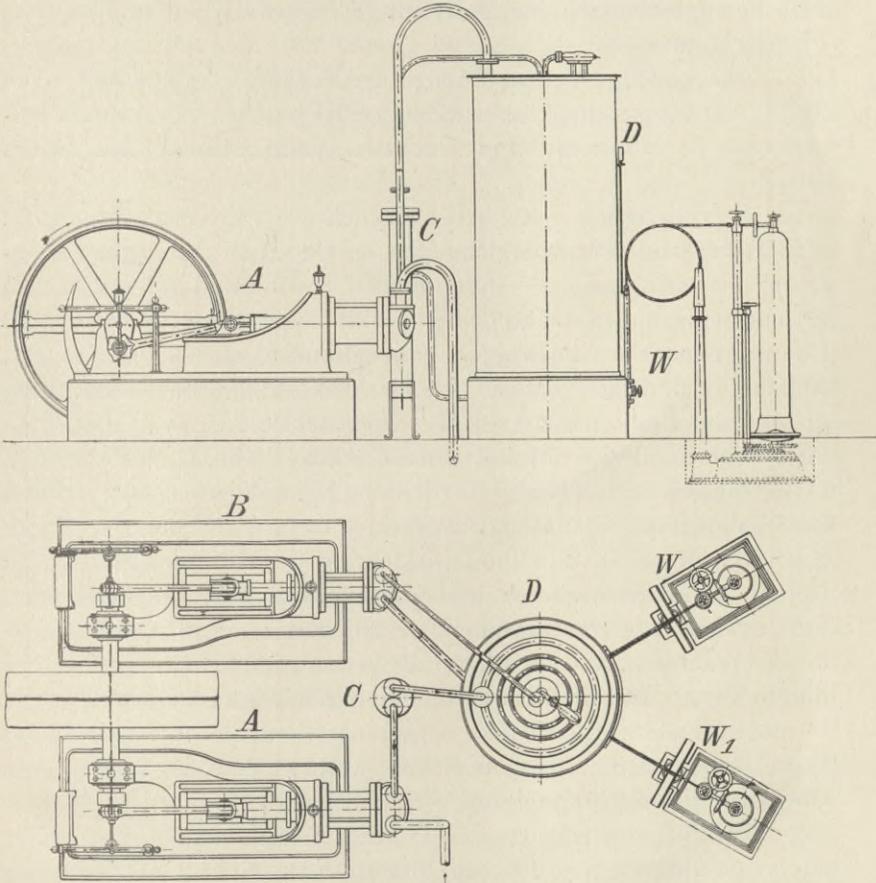


Fig 31.

abscheider *C* in die äußere Kühlschlange des Kondensators *D*, wo ihnen die Kompressionswärme entzogen wird. Der Hochdruckzylinder *B* saugt in demselben Maße die abgekühlten verdichteten Gase an und bringt sie auf den zur Verflüssigung nötigen Druck von etwa 60 Atm., die Volumabnahme durch Verdichtung ist an dem geringeren Durchmesser der Rohrleitung in der Zeichnung erkenntlich, worauf die eigentliche Verflüssigung in den inneren Rohrschlangen des Kondensators *D* durch Wasserkühlung statt-

findet. Die verflüssigte CO_2 verläßt den Kondensator mit einer dem Kühlwasser entsprechenden Temperatur und wird durch die spiralförmig gewundenen federnden Kupferrohre in die auf den Wagen W und W_1 befindlichen Flaschen gefüllt. Behufs möglichst gleichmäßiger Belastung des Kompressors ist gleichzeitig eine zweite Flasche angeschlossen, deren Ventil geöffnet wird, sobald die erste Flasche gefüllt ist.

Zweckmäßig wird die flüssige Kohlensäure, um etwaige kleine Teile von Rost oder Eisenzunder zurückzuhalten, durch ein geschlossenes, Holzkohle und trockene Watte enthaltendes Gefäß filtriert.

In Verbindung mit den einzelnen Kompressionsstufen sind Manometer angebracht, welche den jeweiligen Druck in den Apparaten erkennen lassen. Außerdem ist in Verbindung mit jedem Kompressorzylinder ein Sicherheitsventil angebracht, welches beim Überschreiten des zulässigen Maximaldruckes in Tätigkeit tritt. Neben Federventilen haben sich hierfür als Sicherheitsvorrichtung die bei der Beschreibung der Transportbehälter S. 175 erwähnten Sicherheitsventile der Firma Kunheim & Co., Berlin, D. R. P. 129 118, als einfachste und sicherste Vorrichtung besonders bewährt. Durch Einschalten einer derartigen, vorher auf einen bestimmten Druck geprüften Metallhülse in die Druckleitung des Kompressors ist die Gefahr der Überschreitung dieser Druckgrenze sicher gewährleistet. Eine übermäßige Druckzunahme ist allerdings nur bei ungenügender Entnahme der verflüssigten CO_2 aus dem Kondensator oder durch Verstopfen der Rohrschlange durch Eisenteilchen möglich. In diesem Falle wird die Hülse zersprengt, und die hochgespannten Gase können nach außen entweichen, wodurch eine gefahrbringende Überlastung des Kompressors vermieden wird.¹

Die Sicherheitsplatte der Sürther Maschinenfabrik² besteht aus einer gußeisernen dünnen Platte, deren Stärke so bemessen ist, daß die Platte zerspringt, sobald der zulässige Arbeitsdruck überschritten wird.

Eigenschaften.

Flüssige CO_2 ist eine dünne, leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit. Unter dem Druck der Atmosphäre ist sie als Flüssigkeit nicht beständig, da ein Teil verdunstet und der nicht

1) Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, **15**, 1307.

2) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 1. Jahrg. 1897, 17.

vergaste Anteil zugleich infolge der hierdurch bedingten Temperaturerniedrigung als schneeförmige lockere Masse zurückbleibt. In flüssiger Form ist sie wenig reaktionsfähig und ohne jeden Einfluß auf die zu ihrer Aufbewahrung und Herstellung verwendeten Metalle, wie Eisen, Stahl, Rotguß. Das Lösungsvermögen für Salze und organische Substanzen ist erheblich geringer als bei den übrigen verflüssigten Gasen. Mit Wasser ist sie nicht mischbar.

Gasförmige Kohlensäure wird durch Abkühlung auf -87° unter Atmosphärendruck flüssig. Zur Verflüssigung bei 0° ist ein Druck von 36 Atm. nötig.

Die Dichte der gasförmigen CO_2 bezogen auf Luft = 1 ist 1,5201, ein Liter Gas von $0^{\circ} + 760$ mm wiegt 1,9652 g, die Tension der flüssigen CO_2 bei $15^{\circ} = 52,17$ Atm., Siedepunkt $-78,2^{\circ}$, Dichte bei $15^{\circ} = 0,8132$, kritische Temperatur $+31,1^{\circ}$, kritischer Druck 73,0 Atm., 1 kg verflüssigte $\text{CO}_2 = 508,9$ Liter Gas von 0° und 760 mm Hg, 1 Liter verflüssigte CO_2 von $0^{\circ} = 462,4$ Liter Gas.

Der Schmelzpunkt der festen CO_2 liegt nach Faraday bei $-56,6^{\circ}$. Durch Verdunsten der festen CO_2 können leicht Temperaturen bis zu -78° , durch Vermischen mit Äther und Verdunsten im Vakuum bis zu -110° erhalten werden, ein für Versuchszwecke häufig angewandtes einfaches Verfahren zur Herstellung niedriger Temperaturen.

Die feste Kohlensäure ist spezifisch schwerer als die flüssige, sie schwimmt auf Wasser unter lebhafter Bewegung infolge Verdunstung, sie kann in schneeförmigem Zustande durch Druck zu einer festen Masse verdichtet werden, die an der Luft langsam verdunstet.

Über die Eigenschaften der flüssigen CO_2 als Lösungsmittel teilt Brückner¹ seine Beobachtungen mit, nach welchen anorganische Salze in flüssiger CO_2 unlöslich, flüchtige organische Verbindungen, wenig löslich sind, während nicht oder nur wenig flüchtige organische Körper im allgemeinen unlöslich sind.

Die Tension nimmt bei Temperaturerhöhung in aufsteigender Reihe zu, während die Dichte abnimmt.

Der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen CO_2 nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und ist bei $+15^{\circ} = 0,01012$ nahezu dreimal so groß wie der des Gases.

Auf diese Eigenschaft ist bei der Füllung der Flaschen besonders zu achten, die Behälter sind nicht über den vorgeschriebenen

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1906. S. 665.

Fassungsraum von 1,34 Liter für 1 kg flüssige CO₂ zu füllen, weil bei einer Überfüllung von 5 % schon bei einer Temperatur von 48,7° der zulässige Druck in der Flasche erreicht ist.

Der Zusammendrückbarkeitskoeffizient ist ebenfalls erheblich größer als für die übrigen hier beschriebenen Gase, er beträgt bei 15° 0,002259.

Auch die Abweichung der gasförmigen CO₂ vom Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetz macht sich schon bei einem Druck von wenigen Atmosphären bemerkbar. Die Dichte ist stets größer gefunden worden als die aus dem Druck berechnete Dichte. Die Verdampfungswärme der flüssigen Kohlensäure beträgt nach Erdmann¹

Temperatur	Kalorien
bei + 5°	51,86
„ + 10°	47,74
„ + 15°	42,89
„ + 20°	36,93
„ + 25°	28,98
„ + 30°	15,00
„ + 31°	8,40
„ + 31,35°	0

Die Prüfung der verflüssigten CO₂ auf Rückstand geschieht am zweckmäßigsten durch langsames Verdunsten, wobei etwaige Verunreinigungen, wie Glycerin und Wasser, in der Flasche zurückbleiben. Ersteres stammt aus nicht genügender Abscheidung des zur Schmierung des Kompressors verwendeten Glycerins, während Wasser oder riechende schwefelhaltige Rückstände auf ungenügende Reinigung der Gase vor der Verflüssigung oder auf unreine Flaschen zurückzuführen sind. Durch Einschalten eines Glycerinabscheiders auf dem Wege der komprimierten, jedoch noch nicht verflüssigten, CO₂ läßt sich am tiefsten Punkte des Gefäßes etwa angesammeltes Glycerin und Wasser entfernen, was zweckmäßig auch bereits in den einzelnen Zwischenstufen der Kompression erfolgt. Etwaige der CO₂ beigemengte fremde Gase werden durch volumetrische Bestimmung des der liegenden Flasche entnommenen Gases nach Absorption der CO₂ in Kalilauge bestimmt und, da sie in der Hauptmenge aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen, allgemein als Luft bezeichnet. Bei der Prüfung auf Luftgehalt hat Lange² eine große Anzahl Versuche mitgeteilt, welche sich auf die volumetrische Ermittlung beigemengter Fremdgase beziehen, und insbesondere

1) Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. 1898, 424.

2) Chem. Ind. 1900, 530.

die Unterschiede bei der Probeentnahme aus dem gasförmigen Anteil und der Flüssigkeitsmenge betreffen. Der von Lange zur Absorption der CO_2 benutzte Apparat besteht aus einer Winklerschen Gasbürette, welche am oberen Ende eine 5 ccm fassende, in $\frac{1}{20}$ ccm geteilte Verjüngung besitzt und derart mit der zur Absorption dienenden Kalilauge vom spez. Gewicht 1,297 verbunden ist, daß der Apparat fortlaufend ohne vorhergehende jedesmalige Reinigung zur volumetrischen Bestimmung benutzt werden kann. Über die mit reichen Belegzahlen ausgeführten Untersuchungen sei auf das Original verwiesen.¹ Hier sei nur so viel erwähnt, daß es wesentlich für die Beurteilung des Befundes ist, bei welcher Temperatur und bei welchem Füllungsgrad der Flaschen die Untersuchung der CO_2 vorgenommen wird, um zu keinem irrtümlich gedeuteten Resultat zu gelangen. Arbeitet man mit Temperaturen unter 22° bei normal gefüllter Flasche, so wird immerhin noch ein geringer Teil der CO_2 in der Flasche gasförmig vorhanden sein, man wird also den in der Flasche gasförmig vorhandenen Anteil rechnerisch feststellen und beide Teile, sowohl den noch in Gasform vorhandenen, als den flüssigen Anteil, zur Untersuchung bringen. Der Luftgehalt des flüssigen Teils wird stets niedriger als der des gasförmigen Anteils gefunden werden, doch ist zu beachten, daß die Annahme unrichtig ist, daß es möglich sei, durch Abblasen die Luft aus dem flüssigen Anteil abzuschneiden und zu entfernen. Die übliche Angabe über den Prozentgehalt an Luft bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf Volumprocente. Beim Überschreiten obengenannter Temperatur von 22° wird die Flasche jedoch bei Normalfüllung völlig mit Flüssigkeit gefüllt sein, und man entnimmt selbst der aufrecht stehenden Flasche nur flüssige CO_2 . Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur 33° hat Lange ebenfalls nachgewiesen, daß der Flasche ein gleichmäßig die ganze Flasche erfüllendes Gasgemisch entnommen werden kann. Um ein praktisches Urteil über die Beschaffenheit der CO_2 zu erhalten, genügt es im allgemeinen, den Gehalt der Flüssigkeit, also bei mit dem Ventil nach abwärts gerichteter Stellung der Flasche, an nicht durch KOH absorbierbaren Bestandteilen zu bestimmen und die Ermittlung der im Gasraum befindlichen Luft nur unter Berücksichtigung der a. a. O. angeführten Umstände als Vergleichswerte mit beizuziehen. Die von Lange durch die Versuche festgestellten Ergebnisse seien hier wörtlich wiedergegeben:

1) Chem. Ind. 1900, 540. 541.

1. Die nach den Vorschriften der Eisenbahnbehörde gefüllten Kohlensäureflaschen sind schon zwischen 22 und 24⁰ ganz mit flüssiger Kohlensäure angefüllt. Eine Gefahr für den Transport liegt trotzdem nicht vor, weil die flüssige Kohlensäure sehr stark zusammendrückbar ist und der Druck infolgedessen bei steigender Temperatur nur allmählich steigt.

2. Bei höher als 22⁰ gelegenen Temperaturen ist kein Gasraum in den Flaschen vorhanden, und eine der stehenden Flasche entnommene Probe entstammt der flüssigen Kohlensäure. Es ist deshalb möglich, daß bei aufeinanderfolgenden Untersuchungen sprungweise erhöhte Resultate erhalten werden, wenn die Kohlensäure bei Temperaturen untersucht wird, die über 22⁰ liegen, weil zunächst die flüssige Kohlensäure untersucht wird und erst durch die Entnahme der Probe eine Abkühlung eintritt, wodurch ein luftreicheres Gas den entstandenen Gasraum ausfüllt.

3. In dem Gasraum der Kohlensäure trennt sich die Luft auch durch längeres Lagern nicht von der Kohlensäure, sondern der Raum ist von einem gleichartigen Gasgemisch ausgefüllt. Deshalb ist auch ein Abblasen der etwa angesammelten Luft vor der Untersuchung überflüssig.

4. Beim Abblasen von Gas aus der aufrecht stehenden, normal gefüllten und nicht über 22⁰ warmen Flasche verliert dieses seinen Luftgehalt nicht sprungweise, sondern ganz allmählich.

5. Die in der flüssigen Kohlensäure gelöste Luft entweicht mit dem Gase, so daß nach dem Abblasen eines nicht immer gleichen Teiles des Inhaltes einer Flasche ein luftfreier Rest übrig bleibt.

6. Der Luftgehalt der im Gasraum der Flaschen enthaltenen Kohlensäure erhöht sich mit steigender Temperatur und ist andererseits auch bei 0⁰ höher als bei 15⁰.

7. Zwischen dem Luftgehalt des im Gasraum befindlichen Gases und der in der flüssigen Kohlensäure gelösten Luft besteht kein festes Verhältnis, so daß also ein höherer im Gasraum gefundener Luftgehalt nicht unbedingt auf einen höheren Luftgehalt der flüssigen Kohlensäure schließen läßt. Ein Luftgehalt im Gasraum, der niedriger ist als der doppelte des in der Flüssigkeit gefundenen, scheint unmöglich zu sein.

8. Für die Beurteilung des Luftgehaltes reiner Kohlensäure ist der Gehalt des in den Flaschen enthaltenen Gases von untergeordneter Bedeutung. Durch Bestimmung des Luftgehaltes der flüssigen Säure erhält man Zahlen, welche dem Durchschnittsgehalt

sehr nahe kommen. Nur für Vergleichszwecke bei sonst ganz gleich ausfallenden Untersuchungen, wenn es sich also um ganz genaue Feststellung des durchschnittlichen Luftgehaltes handelt, sollte der Luftgehalt der im Gasraum befindlichen Kohlensäure herangezogen werden. In solchen Fällen muß die von Holste¹ ausgearbeitete Berechnung mit der angegebenen Vereinfachung durchgeführt werden.

9. Für die Bestimmung des Luftgehaltes einer aus einer Flasche entnommenen Gasmenge genügt im allgemeinen je eine Untersuchung der im Gasraum vor und nach der Entnahme befindlichen Kohlensäure. Der Luftgehalt des entnommenen Gases berechnet sich annähernd als arithmetisches Mittel aus den beiden Untersuchungen, wenn die Kohlensäure nach der Entnahme nicht ganz luftfrei geworden ist.

Über den Prozentgehalt an Luft sind die Angaben aus den untersuchten, dem Handel entnommenen Flaschen sehr verschieden. Lange hat z. B. für eine Kohlensäure, welche im Gasraum 0,75 Vol. % Luft, in der Flüssigkeit 0,18 % Luft enthielt, den Gesamtgehalt an Luft in Volumprozenten auf 0,2 % berechnet. Derartige Mengen werden in der handelsüblichen Ware häufig festgestellt werden können und sind auch für die Mehrzahl der für die Verwendung in Frage kommenden Zwecke ohne wesentliche Bedeutung. Für analytische Zwecke wird ein etwaiger Luftgehalt, falls es sich um gasanalytische Bestimmungen handelt, besonders zu berücksichtigen sein.

Die qualitative Prüfung der Kohlensäure auf Wasser, Glyzerin, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff ist demgegenüber von geringerem Interesse, wie J. C. A. Simon Thomas² nachgewiesen hat, weil die Reindarstellung der CO₂ sich immer mehr vervollkommnet und die Handelsprodukte fast stets davon frei sind.

Wie schon Grünhut³ beobachtete, ist die Anwesenheit glyzerinhaltigen Wassers in den Flaschen als Verunreinigung nachgewiesen worden, doch dürfte eine Menge von 70 bis 34 g aus 10 kg CO₂ bei den heutigen Fabrikationsmethoden auf grobe Unachtsamkeit bei der Herstellung zurückzuführen sein und zu den Ausnahmen gehören. Derartige, beim Verdunsten der CO₂ hinterbleibende Flüssigkeiten enthalten meist auch Eisen in Form von Eisenoxydxydul, dessen Lösung als Eisenbikarbonat bei Gegen-

1) Holste, Zeitschr. f. Kohlensäure-Ind. 1897, 461.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 13, 387.

3) Chem.-Ztg. 1895, 505. 555.

wart von Wasser und Glycerin begünstigt wird. Durch Überreißen kleinster Teile dieser Flüssigkeiten bei der Entnahme der CO_2 kann das damit imprägnierte Wasser einen unangenehmen Metallgeschmack erhalten. Als weitere Verunreinigung der CO_2 kann SO_2 und Kohlenoxyd in Betracht kommen, jedenfalls soll sehr verdünnte angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, sowie Jodlösung beim Durchleiten des Gases nicht entfärbt werden, während flüchtige organische Verbindungen durch Bräunung von konzentrierter reiner Schwefelsäure nachgewiesen werden können. Bei richtiger Kühlung der Zylinder und der Kolbenstange ist eine Zersetzung des Glycerins an den heißen Wandungen nicht zu befürchten, immerhin ist auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen, weil hochoverhitztes Glycerin sich in übelriechendes Acrolein zersetzen könnte.

Wenn auch flüssige CO_2 sich als vollständig neutral gegen die zur Aufnahme dienenden Behälter, Stahl- oder Eisenflaschen zeigt, so empfiehlt es sich trotzdem, die Behälter zeitweise durch Ausdampfen und Trocknen zu reinigen.

Die übliche Größe der CO_2 -Flaschen ist für eine Füllung von 8, 10 und 20 kg CO_2 berechnet, für je 1 kg Inhalt ist ein Fassungsraum von 1,34 Liter vorgeschrieben, die Flaschen sind auf 190 Atm. geprüft, bei $21,2^\circ$ ist bei nach diesem Verhältnis gefüllten Flaschen der Fassungsraum vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt, während der Prüfungsdruck von 190 Atm. bei 52° erreicht wird. Bei dieser Temperatur ist jedoch der Inhalt der Flaschen, weil oberhalb der kritischen Temperatur von 31° , gasförmig. Über Sicherheitsvorrichtungen, welche das Überschreiten eines bestimmten Maximaldruckes ausschließen, findet sich eine Beschreibung in dem Kapitel über Ventile S. 174 bis 176. Eine höhere Erwärmung der gefüllten CO_2 -Flaschen als 50° ist auf alle Fälle zu vermeiden. Die Wiederholung der Druckprobe hat alle vier Jahre zu erfolgen.

Außerdem kommen für den Bahntransport zu einem Kesselwagen vereinigte größere Stahlflaschen in Betracht, aus welchen die einzelnen kleinen Behälter abgefüllt werden. Die Kesselwagen werden aus einer Anzahl stehender oder liegender Stahlzylinder, welche unter sich verbunden, jedoch einzeln durch Ventile abgeschlossen werden können, zu einem Ganzen vereinigt und fassen je nach Größe bis zu 10000 kg Inhalt.

Über die Verwendbarkeit der flüssigen CO_2 bezüglich ihrer Herkunft ist bei gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit zwischen der natürlichen und der auf chemischem Wege hergestellten CO_2 kein Unterschied. Das Hauptabsatzgebiet ist die Verwendung

für den Ausschank von Bier durch Kohlensäureabschluß, sowie die Bereitung von kohlensäurehaltigen Getränken. Die Verwendung als Kälteträger für Eismaschinen verdankt sie vielfach ihrer Geruchlosigkeit bei Anwendung in geschlossenen Räumen, die gleichzeitig zur Aufbewahrung von Lebensmitteln dienen. Neuerdings werden feuergefährliche Flüssigkeiten unter Luftabschluß und Verdrängen derselben durch gasförmige CO_2 aufbewahrt, und dadurch die Explosion im Falle einer Zündung verhindert, wobei gleichzeitig die Fortleitung der Flüssigkeit bis zur Entnahmestelle durch den CO_2 -Druck bewirkt wird. Eine besonders gekennzeichnete Ausführung für explosionssichere Lagerung wird nach dem Verfahren von Martini und Hüneke, Hannover,¹ erreicht, wobei die feuergefährliche Flüssigkeit in doppelwandigen Röhren, deren Zwischenraum mit gasförmiger CO_2 erfüllt ist, weitergeleitet wird. Ferner ist die Bekämpfung lokaler Brände in geschlossenen Räumen, z. B. Schiffsräumen, durch Einleiten von CO_2 zu erwähnen. Desgleichen wurde die Anwendung der CO_2 zur Vermeidung der Selbstentzündung von Steinkohle in Vorschlag gebracht. Von der Eigenschaft, ein bequemes transportables Druckgas in kleinem Raum zur Verfügung zu haben, wird bei der Anwendung für Gasfeuerspritzen Gebrauch gemacht, wobei das in einem Vorratskessel befindliche Wasser durch den Druck der Kohlensäure als Druckwasser benutzt werden kann. Ebenso dient die CO_2 in ihrer Eigenschaft als Druckgas für den Antrieb mechanischer Leitern, wie sie für die Feuerwehr im Gebrauch sind. In Verbindung mit SO_2 dient sie zur Erstickung der Ratten in Schiffsräumen. Gasförmige CO_2 in größeren Mengen wirkt erstickend, sie ist erheblich schwerer als Luft und sinkt in geschlossenen Räumen zu Boden, weshalb, namentlich auch infolge ihrer Geruchlosigkeit, beim Entweichen größerer Mengen CO_2 für gute Entlüftung der Arbeitsräume Sorge zu tragen ist. Besondere Vorsicht ist beim Betreten von mit gasförmiger CO_2 angefüllten Behältern nötig, stets überzeuge man sich, daß das Gas durch Luft verdrängt und eine hineingebrachte Flamme rauchlos brennt.

1) D. R. P. 155625. Zeitschr. f. Kohlensäure-Ind. 1905, 463. 777.

Stickoxydul N_2O .

Das Stickoxydul, auch unter dem Namen Lachgas bekannt, wurde eingehend von H. Davy 1800 auf seine physiologischen, berausenden Wirkungen untersucht. Zu seiner Darstellung bedient man sich als Ausgangsmaterial allgemein des salpetersauren Ammoniums. Dieses zerfällt bei 170 bis 180° nach der Gleichung $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$ und entwickelt einen gleichmäßigen Gasstrom von Stickoxydul, bei etwa 200° ist die Zersetzung beendet.

Den erwähnten Wirkungen auf den menschlichen Organismus verdankt es auch heute noch seine Anwendung. Durch Wells 1840 eingeführt, dient es als Anästhetikum bei chirurgischen Operationen oder behufs leichter Narkose, insbesondere bei zahnärztlichen Eingriffen. Bei gleichzeitiger Verdünnung des Gases durch Luft oder Sauerstoff wird das Gas beim Einatmen vom Organismus aufgenommen und erzeugt hierdurch Lachlust, rauschähnliche Zustände und schließlich Bewußtlosigkeit. Das gasförmige Stickoxydul ist farblos, von schwach süßlichem Geruch. Dichte (Luft = 1) = 1,5229, ein Liter Gas von 0° und 760 mm Hg = 1,9688 g. Die Tension des verflüssigten Stickoxyduls beträgt bei 15° 49,77 Atm. (Regnault), der Siedepunkt ist $-87,90^\circ$, der Schmelzpunkt des festen Stickoxyduls $-102,3^\circ$, Dichte bei 15° = 0,8210 (Villard), 0,8300 (Lange). Kritische Temperatur $+35,4^\circ$ (Dewar), kritischer Druck 75 Atm.

In Wasser ist gasförmiges N_2O teilweise löslich (Wasser von 0° = 1,3052 Vol.), weshalb als Sperrflüssigkeit gesättigte Kochsalzlösung benutzt wird. Von absolutem Alkohol wird es gelöst.

Die Verdampfungswärme beträgt bei 0° 59,5 Kalorien. Durch Verdampfung des flüssigen Stickoxyduls im Vakuum kann eine Temperatur von -140° erreicht werden. Im allgemeinen ist gasförmiges Stickoxydul auch bei höheren Temperaturen beständig, beim Erhitzen über 520° findet jedoch ein allmählicher Zerfall in N und O statt. In seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es große Ähnlichkeit mit Sauerstoff; ein glimmender Holzspan entflammt im gasförmigen N_2O wie in O, mit Wasserstoff kann es zu knallgasähnlichen Explosionen gebracht werden. Verdichtetes und verflüssigtes Stickoxydul kann durch Initialzündung zu molekularem Zerfall unter Explosionswirkung gebracht werden. Von dieser explosiblen Eigenschaft des verflüssigten N_2O wurde von Pictet zur Darstellung des Explosivstoffes Fulgurit (eine Mischung von flüssigem N_2O mit Alkohol oder Äther) Gebrauch gemacht.

Fabrikationsmethoden.

Neben dem auch heute noch gebräuchlichen und zuverlässigsten Verfahren zur Darstellung durch Erhitzen von Ammoniumnitrat ist das englische Verfahren von Smith und Elmore¹ in Benutzung, nach welchem trockner Natron- oder Kalisalpeter mit trockenem, schwefelsaurem Ammoniak umgesetzt werden, wobei bis zur Temperatur von 230 bis 250⁰ langsam steigend erwärmt wird, um die Reaktion bei 300⁰ zu beenden. Die technischen Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem Grouvelleschen Verfahren, nach welchem in ähnlicher Weise Kalisalpeter und Salmiak erhitzt werden, sollen in der geringeren Dissoziierbarkeit des Ammoniumsulfats gegenüber dem Chlorid bedingt sein. Bei dem Smithschen Verfahren wird das aus der Retorte entweichende Gas zur Abscheidung des Wasserdampfes abgekühlt, mit Wasser und Eisenvitriollösung zur Zurückhaltung etwa beigemengten Stickoxyds gewaschen und außerdem durch schwache Säure und Kalilauge geleitet, um Ammoniak, Chlor und andere saure Gase zurückzuhalten. Entsprechend seiner hauptsächlichsten Verwendung zur medizinischen Narkose ist eine Reinigung des Gases unbedingt erforderlich, weil schon geringe Mengen Stickoxyd oder Chlor im Organismus äußerst schädliche Nebenwirkungen hervorrufen können. Die Zersetzung des Ammoniumnitrats soll in gußeisernen Retorten durch vorsichtiges Erwärmen des völlig reinen, chloridfreien Salzes erfolgen, wobei jede Spur einer Beimengung oder Verunreinigung durch organische Substanzen sorgfältig zu vermeiden ist. Bei reinem Ausgangsmaterial und langsamem Erhitzen ist die Zersetzung eine gleichförmig regelmäßige, ohne zu irgend welchen Gefahren durch explosionsartigen Zerfall Anlaß zu geben, stets muß jedoch das gebildete Stickoxydul sorgfältig gekühlt, der Wasserdampf entfernt und das Gas in oben beschriebener Weise gereinigt werden.

Die Verflüssigung des Gases geschieht durch mehrstufige Kompression unter gleichzeitiger Abkühlung bis unter 0⁰. Bei einer Temperatur von —80⁰ soll ein Druck von 12 Atm. zur Verflüssigung genügen. Zur Verflüssigung bei Wasserkühlung ist ein Druck von etwa 60 Atm. nötig. Da der Bedarf ein mäßiger ist, so wird die Verflüssigung nur in wenigen Fabriken, hauptsächlich in England, vorgenommen; nach den Angaben von Thilo², welche

1) D. R. P. 71 279.

2) Chem.-Zeitg. 1894. 18, 532.

sich auf eine deutsche Fabrik beziehen, wird die Verflüssigung in einem Apparat vorgenommen, der in Fig. 32 schematisch wiedergegeben ist.

In Fig. 32 tritt das durch einen Vorkompressor bis auf 12 bis 14 Atm. verdichtete und abgekühlte Gas in einen Stahlzylinder *c* bis *d* von etwa 6 Liter Inhalt, der durch die Ventile *c* und *d* geschlossen werden kann; der Stahlzylinder ist von einem mit Kühlflüssigkeit gefüllten Mantel umgeben, in welchem die hierzu benutzte Mischung von verflüssigter SO_2 und CO_2 zur Verdampfung gebracht wird; der Eintritt der Kälteflüssigkeit erfolgt bei *h* und *k*, während bei *n* und *o* die Gase von einer Pumpe angesaugt und von neuem in einem gesonderten Kondensator verdichtet werden, hierbei sinkt die Temperatur in dem Kühlgefäß bis auf -60 bis 70° ,

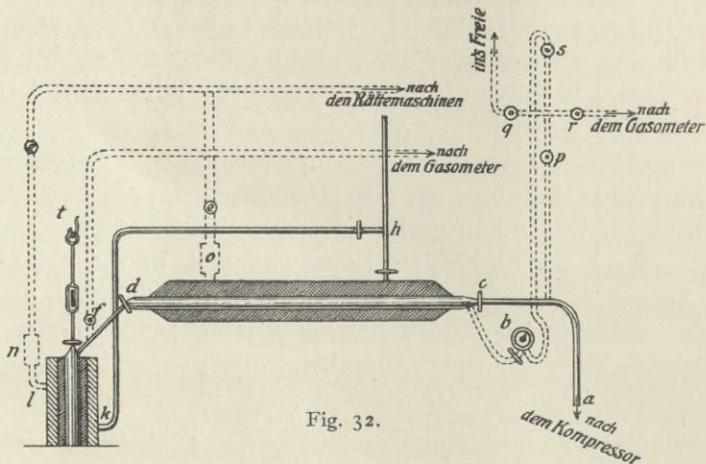


Fig. 32.

wobei das in *c d* befindliche Gas sich unter dem Druck des Kompressors von etwa 12 Atm. zur Flüssigkeit verdichtet. Das verflüssigte Gas kann in die evakuierten Stahlflaschen, welche in dem Gefäß *kl* ebenfalls von Kälteflüssigkeit umgeben sind, abgelassen werden. Die Ventile *s* und *q* dienen zur Entfernung etwaiger nicht verdichteter Fremdgase, die Ventile *p* und *r* zum Ablassen des gasförmigen N_2O in den Gasvorratsbehälter. Verunreinigungen des Gases durch Luft und fremde Gase erhöhen rasch den zur Verflüssigung notwendigen Druck und geben hierdurch deren Anwesenheit leicht zu erkennen. Theoretisch geben 100 Teile Ammonnitrat 55 Teile N_2O , während bei der Herstellung nur mit einer Ausbeute von 85 bis 95 % gerechnet werden kann. Das verflüssigte N_2O kommt in Stahlzylindern in den Handel, welche amtlich auf 180 Atm. geprüft sind, wobei für je 1 kg N_2O ein Fassungsraum von 1,34 l

vorgeschrieben ist. Die Prüfung der Behälter ist alle 4 Jahre zu wiederholen.

Die physikalischen Eigenschaften des verflüssigten N_2O sind denen der CO_2 ähnlich, bei gleichem Molekulargewicht zeigt verflüssigtes N_2O nahezu dieselbe Dichte und Tension wie flüssige Kohlensäure. Bei der Kompression weicht das gasförmige N_2O ebenfalls stark vom Mariotteschen Gesetz ab, während die chemischen Eigenschaften beider Gase keine Ähnlichkeit zeigen.

Die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Stahlflasche 1900¹ führte zu einer eingehenden Nachprüfung der physikalischen Eigenschaften und der Explosionsfähigkeit des komprimierten und verflüssigten Stickoxyduls. Die hierbei erhaltenen Resultate sind von Rasch² eingehend an Hand zahlreicher Versuche beschrieben.

Über den in Behältern mit verflüssigtem N_2O herrschenden Druck wurden von Lange Versuche angestellt³, welche gleichfalls ergaben, daß die Tension des flüssigen N_2O bei verschiedenen Füllungsgraden durch Erwärmung gleichmäßig ansteigt, bis zu dem Punkte, bei welchem das Volumen des verflüssigten Gases den Rauminhalt der Flasche vollständig erfüllt, um bei Erreichung dieses Punktes eine plötzliche Drucksteigerung zu zeigen. Bei bekanntem Füllungsgrad der Behälter kann nach den für SO_2 , NH_3 und Chlor eingehend von Lange beschriebenen Methoden das spez. Gewicht des verflüssigten N_2O bestimmt werden, welcher für eine normal gefüllte Flasche (1 kg $N_2O = 1,34$ l Fassungsraum) zeigte, daß diese bei etwa 27^0 mit Flüssigkeit erfüllt war, und hieraus unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Flasche durch die Wärme und die Drucksteigerung das spez. Gewicht berechnete.

Für flüssiges N_2O ergaben sich die spez. Gewichte nach beifolgender Tabelle:

Temperatur °C	Spez. Gewicht abgelesen	Spez. Gew. nach Korrektur für Ausdehnung der Flasche nach Lange	Bestimmung von Villard
16,5	0,84	0,817	0,811
27	0,75	0,725	0,714
33	0,68	0,656	0,639

In der Tabelle VI S. 45 sind die in Spalte III angegebenen spez. Gewichte zugrunde gelegt, woraus sich die Temperatur ergibt, bei welcher die unter verschiedenen Füllungsgraden gefüllten Behälter

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15, 725, 1126.

2) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 7. Jahrg. 157. 169.

3) Desgl. S. 158.

vollständig mit verflüssigtem Gas angefüllt sind. Durch weitere Berechnung ergibt sich, daß der Prüfungsdruck von 180 Atm. bei $52,3^{\circ}$ erreicht ist.

Für Temperaturen bis $+50^{\circ}$ ist aus den Versuchen von Lange bewiesen, daß auch oberhalb der kritischen Temperatur weder eine außergewöhnliche Drucksteigerung noch ein thermischer Zerfall des komprimierten Stickoxyduls auftritt, und somit die Ursache oben angeführter Explosion nicht in den chemisch-physikalischen Eigenschaften des N_2O allein begründet ist, sondern auf andere Umstände zurückgeführt werden muß, die einen thermischen Zerfall des N_2O und hierdurch eine Explosion des Behälters herbeigeführt haben. Um über die Explosionsfähigkeit und über die Bedingungen, unter denen ein derartiger Zerfall des N_2O eintreten kann, ein Urteil zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, welche ebenfalls von Rasch¹ ausführlich beschrieben sind, woraus sich ergibt, daß verflüssigtes N_2O durch glühende Eisen- oder Platindrähte zum thermischen Zerfall gebracht werden kann. Eine bestimmte Temperaturgrenze, bei welcher die Fortpflanzung des Zerfalls explosionsähnlich durch die gesamte Gasmasse erfolgt, konnte aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden, doch scheint bei Temperaturen über 30° die Zündung durch die ganze Gasmasse zu erfolgen, während sie bei niederen Temperaturen sich nur auf einen Teil der Gasmasse erstreckte. Beim Durchschlagen elektrischer Funken konnte selbst bei Temperaturen von 80° eine explosionsartige Zersetzung nicht beobachtet werden. Im allgemeinen ergab sich eine große Beständigkeit des komprimierten, sowie des verflüssigten N_2O , ein explosionsähnlicher Zerfall ergab sich meist nur bei einem energischen Initialimpuls bei Temperaturen, bei denen sich das in der Flasche befindliche N_2O oberhalb der kritischen Temperatur befand. Selbst durch Erhitzen der gefüllten Flasche in offenem Feuer ist keine Explosion durch plötzlichen Zerfall, sondern nur die Zerspaltung des Behälters durch die infolge der Temperaturzunahme erfolgte Drucksteigerung beobachtet worden. Wird jedoch der Zerfall durch besondere Umstände eingeleitet, zu denen u. a. auch das Auftreten von Funken beim Anprall kleinster Eisenteilchen an die Metallwandung der Behälter oder Ventile zu rechnen ist, so kann das N_2O zu plötzlichem thermischen Zerfall und hierdurch zur Explosion gebracht werden.

1) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 7. Jahrg. 1904, S. 159.

Um die Möglichkeit einer derartigen Zersetzung des N_2O durch Funkenreißen auszuschließen, empfiehlt Rasch die Entnahme des N_2O aus der stehenden Flasche, um etwaige in der Flasche befindliche feste Partikel nicht mit durch das Ventil zu schleudern, wodurch etwaiges Funkenreißen vermieden wird.

Als Dichtungsmaterial für die Ventile und Armaturen soll Öl und fetthaltiges Material möglichst nicht verwendet werden, um eine Entzündung in dem komprimierten Gas zu vermeiden.

Wasserstoff H_2 .

Der Wasserstoff ist das leichteste aller bis jetzt bekannten Gase, seine Dichte (Luft = 1) beträgt 0,06926, 1 l Wasserstoff wiegt 0,09004 g = 1 Krith, seine kritische Temperatur $-234,5^{\circ}$ liegt so tief, daß er nur als Gas in komprimiertem Zustand, nicht als Flüssigkeit versandfähig ist. In freiem Zustande kommt er nur in den Exhalationsgasen von Vulkanen und Fumarolen vor, dagegen allgemein verbreitet in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser, von dessen Gewicht er $\frac{1}{9}$ ausmacht.

Wasserstoff zeigt große chemische Verwandtschaft zu Sauerstoff, mit dem er zwei Verbindungen, das Wasser H_2O und das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 bildet. Der Wasserstoff ist ein farb- und geschmackloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Die Vereinigung mit Sauerstoff ist von großer Wärmeentwicklung begleitet, so werden beim Verbrennen von 1 kg H zu H_2O rund 34000 Kalorien frei.

Ein Gemisch von 2 Volumen H und 1 Volumen O (bezw. 5 Volumen Luft) vermag sich nach Zündung plötzlich unter Explosion zu H_2O zu vereinigen, ein derartiges Gemisch wird als Knallgas bezeichnet.

Herstellung.

Der Wasserstoff kann durch mehrere Metalle, die eine große Affinität zum Sauerstoff zeigen, aus dem Wasser frei gemacht werden, nämlich durch Na, K, Zn, Fe, Ni. Die beiden ersten machen schon in der Kälte Wasserstoff frei, während bei Zn, Fe und Ni die Reaktion erst in der Hitze vor sich geht, indem man Wasserdampf über die glühenden Metalle leitet. So billig z. B.

beim Eisen auch die Ausgangsmaterialien sind, so hat sich bis jetzt doch noch kein technisches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf Grund dieser Reaktionen eingebürgert.

Bis zur Einführung der Elektrolyse in die Technik war die Herstellungsmethode von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefel- bzw. Salzsäure die einzige sowohl im Laboratorium als auch im Großbetriebe gebräuchliche. An Stelle des Zinks kann auch das billigere Eisen treten. Jedoch enthält jedes Eisen Kohlenstoff in Form von Carbiden, welche dann bei der Einwirkung von Mineralsäuren Kohlenwasserstoffe entwickeln, die dem Wasserstoff einen üblen Geruch erteilen und nur äußerst schwer durch sorgfältiges Waschen des Gases mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überleiten über frisch ausgeglühte Holzkohle zu entfernen sind.

Ein Entwicklungsapparat, wie er zur Darstellung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure im großen benutzt werden kann, ist in der Zeitschrift für Elektrochemie¹ an Hand einer Zeichnung beschrieben, weshalb die Ausführung hier nur im Auszug wieder gegeben ist.

Der Entwicklungsapparat besteht aus einem mit Blei beschlagenen Eisenblechzylinder, der ungefähr in der Mitte durch eine Querwand in zwei Teile geteilt wird. Der obere Teil dient als Säurebehälter, der untere als Entwickler. Am oberen Ende des unteren Teiles befindet sich eine gasdicht verschließbare Öffnung zum Einfüllen des Zinks, am unteren Ende eine Ablassöffnung für die Zinkvitriollösung. Der entwickelte Wasserstoff entweicht durch eine Bleiröhre, die durch den oberen Teil des Apparates führt. Der Entwickler wird zunächst mit Zink gefüllt, hierauf wird der obere Teil bei geschlossenem Hahn mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure von 60° Bé. mit 3 Volumen Wasser) zu $\frac{2}{3}$ gefüllt. Nach Öffnen des Gashahns beginnt die Wasserstoffentwicklung und kann durch Schließen desselben beliebig unterbrochen werden. Der so erhaltene Wasserstoff enthält in der Regel Arsenwasserstoff, hervorgerufen durch den Arsengehalt der Kammersäure und des Zinks. Infolge der großen Giftigkeit des Arsenwasserstoffs sowohl, als auch seines Verbrennungsproduktes (arsenige Säure), ist eine Reinigung des Gases unbedingt erforderlich. Durch Verwendung arsenfreier Schwefelsäure kann zwar der Arsengehalt erheblich vermindert, aber nie ganz

1) Jahrg. 1895/96, S. 203 ff.

beseitigt werden. Die Entfernung des Arsens erfolgt nach folgendem Prinzip.

Wird Arsenwasserstoff durch glühende Röhren geleitet, so zerfällt er in metallisches Arsen und Wasserstoff. Leitet man ferner arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoff durch eine gesättigte Permanganatlösung, so wird der Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydiert. Diese beiden Methoden sind in dem in der Zeitschrift für Elektrochemie 1895/96, S. 205 beschriebenen Reinigungsapparat kombiniert. Nach Austritt aus dem Entwickler durchstreicht der Wasserstoff eine auf Rotglut erhitzte Kupferröhre und nachher hintereinander zwei Behälter mit Permanganatlösung. Die Permanganatlösung muß leicht sichtbar sein, damit sie, sobald die Rotfärbung verschwunden, erneuert werden kann.

1 kg Zink liefert nach der Theorie 0,0308 kg Wasserstoff = 342 l. Für die Praxis kann angenommen werden, daß zur Erzeugung von 1 cbm H₂ 3 kg Zink und 6 kg Schwefelsäure erforderlich sind. Für chemische Fabriken, in welchen der Wasserstoff hauptsächlich für Bleilöterzwecke dient, ist die Herstellung desselben nur aus technisch arsenfreier Säure und arsenfreiem Zink zulässig, doch ist selbst bei technisch arsenfreiem Ausgangsmaterial bei der außerordentlichen Giftigkeit des Arsenwasserstoffs die Gefahr einer Gesundheitsschädigung groß. Für die Entfernung des Arsens aus dem Wasserstoff ist durch die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie eine Reinigung vor der Verwendung durch Durchleiten des Gases über gekörnten Chlorkalk nach dem Verfahren von Wentzki¹ empfohlen worden.

Um das Arsen aus dem Wasserstoff zu entfernen, wird das arsenhaltige Gas durch einen Zylinder geleitet, welcher mit einem Gemisch von zwei Teilen trocknen Chlorkalks und einem Teil feuchten Sandes oder eines ähnlichen indifferenten Körpers gefüllt ist. Man läßt dabei das Gas von unten in den vertikal gestellten Zylinder eintreten. Zweckmäßig ist es, auf den Boden des Zylinders ein engmaschiges Drahtnetz zu legen. Die Dimensionen des Zylinders sind der Menge des entwickelten Wasserstoffes entsprechend zu nehmen, und zwar defart, daß der Inhalt des Zylinders etwa $\frac{1}{3}$ des Wasserstoffentwicklungsgefäßes beträgt.

Eine wirkliche Sicherheit gegen Vorkommen von Arsen im Wasserstoff gibt nur der elektrolytisch hergestellte Wasserstoff. Dieser wird entweder durch elektrolytische Wasserzersetzung oder

1) Chem. Ind. 1906. 405.

in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Chloralkalien gewonnen. Der im Handel vorkommende verdichtete Wasserstoff entstammt in der Hauptmenge letzterem Verfahren, wodurch er erheblich billiger zu stehen kommt, als der in solchen Anlagen gewonnene Wasserstoff, welche die elektrolytische Zerlegung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff bezwecken.

Für eine rasche und bequeme Darstellung von Wasserstoff, namentlich für Luftschifferzwecke, soll sich Calciumhydrid CaH_2 eignen; dieses zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser analog Calciumcarbid nach der Gleichung $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$. Metallisches Calcium absorbiert in geschmolzenem Zustande 1 Mol. Wasserstoff unter Hydridbildung. 1 kg technisches Calciumhydrid, Hydrolith genannt, entwickelt 1 cbm Wasserstoff und stellt daher ein bequemes Ausgangsmaterial dar.

Von den technischen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff ist die Abscheidung aus Wassergas bemerkenswert. Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet ergibt je nach der Menge des Wasserdampfes und der Temperatur ein Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure. Bei Überschuß von Wasserdampf kann der Vorgang derart geleitet werden, daß im Sinne der Gleichung $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ in der Hauptmenge nur Kohlensäure und Wasserstoff gebildet wird, nach Entfernung der Kohlensäure durch Ätzkalk wird ein technisches Wasserstoffgas erhalten, welches in manchen Fällen den reinen Wasserstoff zu ersetzen vermag, meist jedoch noch fremde Gase als Beimengung enthält.

Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und zugleich von Sauerstoff.

Die Elektrolyse des Wassers liefert neben einem vollkommen arsenfreien Wasserstoff gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff. Beide Gase werden vielfach für autogene Schweißung der Metalle in Anwendung gebracht. Trotzdem die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom über 100 Jahre bekannt ist, kann von einer technischen Verwendung der Elektrolyse zur Zersetzung des Wassers erst von den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts an die Rede sein.

Die Verfahren zur Elektrolyse des Wassers unter Gewinnung von H und O hat Victor Engelhardt eingehend in seiner Mono-

graphie¹ beschrieben, weshalb die Verfahren hier nur im Auszug wiedergegeben sind. Nach Engelhardt sind die Konstanten der elektrolytischen Wasserzersetzung folgende:

1 Coulomb	entwickelt	0,0104 mg	=	0,116 ccm	H,
1 „	„	0,0829 „	=	0,058 „	O,
1 Ampèrestunde	„	0,037 g	=	417,6 „	H,
1 „	„	0,298 „	=	208,8 „	O.

Erforderliche Zersetzungsspannung 1,5 Volt.

In der Technik finden vor allen zwei Verfahren der Elektrolyse des Wassers Anwendung:

1. Apparat von Schmidt mit porösem, nicht leitendem Diaphragma.

2. Verfahren von Schoop mit undurchlässigen, nicht leitenden Diaphragmen.

Außerdem existieren noch einige Verfahren zur Herstellung von Knallgas (ohne Trennung der Gase), die für unsere Betrachtungen nicht in Frage kommen.

I. Apparat von Schmidt

nach Angaben der Firma Siemens & Halske, Berlin.

Konstruktion des Apparates.

Der Zersetzungsapparat besteht aus einer Reihe doppelpoliger, gußeiserner Platten, die nach Art einer Filterpresse angeordnet und durch poröse Diaphragmen, die gleichzeitig Dichtung und Isolation der einzelnen Elektroden bezwecken, voneinander getrennt sind. Jede Elektrode und jedes Diaphragma hat oben und unten zwei Durchbohrungen, so daß der Apparat von vier Kanälen durchzogen wird. Von diesen Kanälen stehen je zwei, ein oberer und ein unterer, nur mit dem Anoden- bzw. Kathodenraum in Verbindung. Die beiden unteren Kanäle dienen zur Speisung des Zersetzungsapparates mit Wasser, das obere Kanalpaar zur Abführung der Zersetzungsgase. Da die sich entwickelnden Gase mehr oder weniger Flüssigkeitsmengen mitreißen, so müssen dieselben vor Eintritt in die Gasometer einen Abscheider passieren; die Wasserabscheider sind zylindrische Gefäße mit Gasauslaß an der Decke. Die Gasscheider sind wieder mit dem unteren Kanal-

1) Die Elektrolyse des Wassers von V. Engelhardt, Monographie über angewandte Elektrochemie Bd. 1.

paar des Elektrodenraums in Verbindung, so daß die hier ab-
geschiedene Flüssigkeit demselben wieder zugeführt werden kann.

Die porösen Diaphragmen bestehen aus Asbesttüchern. Als
Elektrolyt dient eine verdünnte Pottaschelösung vom spezifischen
Gewicht 1,100 in destilliertem Wasser. Das zersetzte Wasser muß
durch destilliertes Wasser ersetzt werden. Die Gase können unter
einem Druck bis zu $2\frac{1}{2}$ m Wassersäule entnommen werden.

Eine Reinigung, die sehr leicht vorzunehmen ist, hat bei un-
unterbrochenem Betriebe alle 8 Wochen stattzufinden.

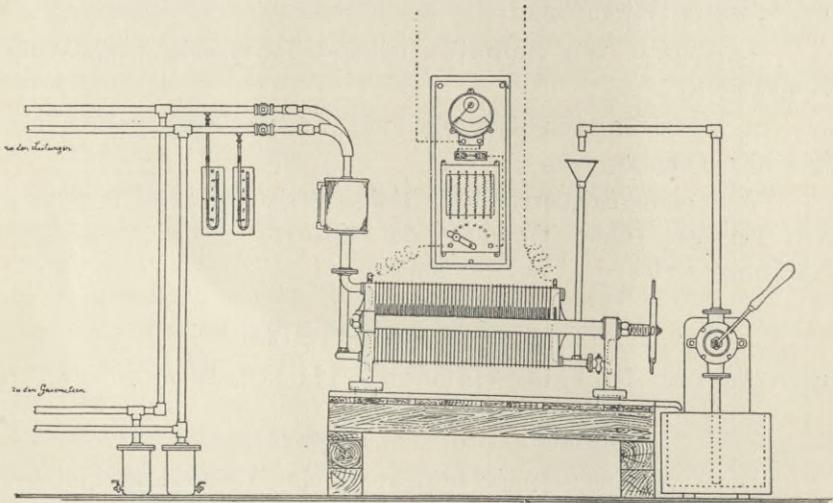


Fig. 33.

1 Kilowattstunde liefert 168 l H, 84 l O, entsprechend einer
Zersetzung von 134 g H₂O. Wasserstoff wird in einer Reinheit von
99% erhalten, 1% Sauerstoff als Verunreinigung, die höchst zu-
lässige Beimengung beträgt 2% O. Der Sauerstoff ist 97 prozentig:
Verunreinigung H und CO.

Die Betriebsspannung beträgt auf jede Kammer im Anfang
2,7 Volt, nach Erwärmung des Apparates bis auf 60° (Maximal-
temperatur) kann sie auf 2,3 Volt sinken. Die Anordnung ist aus
obenstehender Fig. 33 ersichtlich.

Die Stromzuleitung erfolgt durch ein kleines Schaltbrett mit
Ampèremeter und Vorschaltwiderstand.

Der Apparat kann in ein Bassin entleert werden, welches
auch das destillierte Wasser enthält. Aus diesem Bassin geschieht
auch das Füllen des Elektrolyseurs vermittelt einer Handpumpe.

Hinter den Gasabscheidern passieren die Gase noch einen Kondensator zur Abscheidung von etwaigem mitgerissenem Schaum. An die Gasleitung sind ferner noch Druckmesser und Kontrollapparate angeschaltet, hierauf gelangen die Gase in die Gasometer bzw. Nutzleitungen.

II. Verfahren von Schoop.

Der Zersetzungsapparat von Schoop (Fig. 34) besteht aus zwei miteinander verbundenen Zersetzungszellen mit je vier Elektroden paarweise verschiedener Polarität. Die röhrenförmigen, unten durchlöchernten Elektroden *a* sind inwendig mit Bleidraht ausgefüllt. Sie hängen in Glas- bzw. Kaolinröhren. Durch eine Isolationsmasse wird eine hermetische Abdichtung zwischen jeder Elektrode

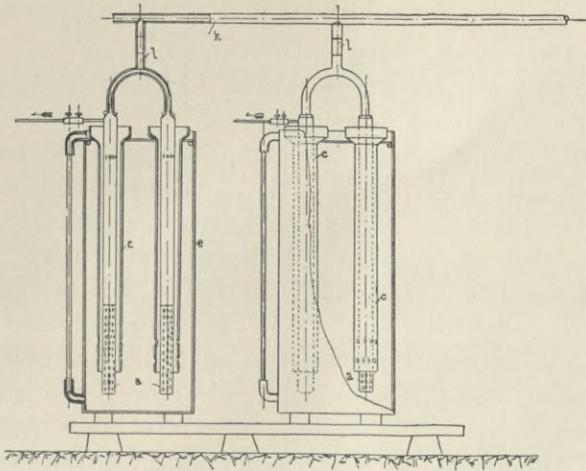


Fig. 34.

und der zugehörigen Röhre erzielt. Am oberen Ende sind die Elektroden zum Abzug der Zersetzungsgase ebenfalls durchlocht. Die Elektroden sind paarweise durch ein aus Isolationsmaterial bestehendes Zwischenrohr *l* mit dem Sammelrohr *k* verbunden, wodurch eine Isolation der einzelnen Zellen erzielt wird. Jede Zersetzungszone erhält noch ein Wasserstandsrohr. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure. Die unter Druck von 1 m Wassersäule entweichenden Gase passieren, um etwaige mitgerissene Säure zu neutralisieren, einen Kalkmilchbehälter.

Ausbeute: 1 elektrische PS-Stunde = 136 l H
68 l O,

woraus sich bei theoretischer Stromausbeute eine Betriebsspannung von 2,25 Volt ergibt.

Aus dem Gasometer wird der zuvor vollständig getrocknete Wasserstoff mittelst einer dreistufigen Kompressionspumpe angesaugt und meist auf 150 Atmosphären komprimiert. Die Kompressoren für Wasserstoff können ohne Nachteil mit Öl geschmiert werden, wobei aber vermieden werden muß, daß Anteile des Öls in die Behälter für die komprimierten Gase gelangen. Ein Wasserstoffkompressor, Bauart Sürther Maschinenfabrik, ist in Fig. 9 wiedergegeben; in demselben wird der gasförmige Wasserstoff in drei Kompressionsstufen unter jedesmaliger Zwischenkühlung bis auf 150 Atmosphären verdichtet.

Die üblichen Flaschen von 36 Liter Fassungsraum entsprechen bei der gebräuchlichen Füllung von 150 Atmosphären einem Inhalt von etwa 5,4 cbm Wasserstoffgas. Das Leergewicht der Flaschen beträgt etwa 60 kg, dieselben werden meist auf 250 Atmosphären geprüft und sind entsprechend der Vorschrift für brennbare Gase durch roten Anstrich gekennzeichnet.

Bei der Abfüllung des komprimierten Wasserstoffs in die Flaschen soll, wie beim Abfüllen brennbarer Gase überhaupt, der Stand des damit beschäftigten Arbeiters gegen etwaige Explosionswirkung der zu füllenden Flasche geschützt sein. Die bei der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Griesheim gebräuchliche Anordnung besteht aus zwei aus Panzerblechen hergestellten Kammern, die nach hinten offen sind und abwechselnd durch eine, oben an Laufrollen aufgehängte, schwere eiserne Schiebetür geschlossen werden. Es werden immer drei leere Stahlflaschen auf einem Sattelwagen, der auf Gleisen läuft, in eine Kammer gefahren und die Schiebetür geschlossen. Die Flaschen ragen nur mit ihren Ventilen aus der vorderen Panzerwand heraus nach dem davor befindlichen Stande der Füller, wo die Flaschen an die Gasverteilungsrohre angeschlossen werden. Während der Füllung hat der Arbeiter Zeit, die andere, hinten offene Kammer auszufahren und neu zu beschicken. Sind die Flaschen der ersten Kammer gefüllt, so wird die Schiebetür vor die frisch beschickte Kammer geschoben, worauf die gefüllten Flaschen abgefahren werden können.¹

An den Flaschenventilen ist hervorzuheben, daß der seitliche Ventilstutzen mit Linksgewinde (Durchmesser 21,9 mm) versehen sein muß, so daß eine Verwechslung mit anderen Flaschen für

1) Ber. der Berufsgenossenschaft d. chem. Ind. 1906, 24.

komprimierte Gase vollkommen ausgeschlossen ist. Die Ventile der Sauerstoffflaschen sind mit Rechtsgewinde versehen. Zum Gebrauch des Wasserstoffs wird zweckmäßig noch ein Reduzierventil zwischen Flaschenventil und Nutzleitung eingeschaltet. Das Reduzierventil ist mit zwei Manometern ausgestattet. Das eine Manometer (Finimeter) gibt den Druck in der Flasche an, das zweite Manometer zeigt den verminderten Druck an. Eine Regulierschraube ermöglicht die Einstellung des gewünschten verminderten Drucks. Ferner ist noch ein Sicherheitsventil am Reduzierventil angebracht. Vor dem Anschrauben des Reduzierventils soll das Flaschenventil zunächst einen Augenblick geöffnet werden, um etwaige Verunreinigungen aus dem Ventil zu entfernen.

Verwendung von Wasserstoff.

Verwendung des komprimierten Wasserstoffs zum Bleilöten.

Zu Lötzwecken in der Schwefelsäurefabrikation und Akkumulatorentechnik bedient man sich mit Vorliebe des Knallgasgebläses. Da bei dieser Verwendung des Wasserstoffs aus sanitären Rücksichten vollkommene Arsenfreiheit erforderlich ist, so dürfte dem elektrolytischen Wasserstoff der Vorzug vor dem aus Zink und Schwefelsäure hergestellten gegeben werden.

Das Drägerwerk in Lübeck hat einen Brenner konstruiert, bei welchem durch die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs die zur Verbrennung nötige Luft selbsttätig angesaugt wird, was durch ein Düsensystem vor der Mündung des Brenners geschieht. Der Brenner ist durch einen Druckschlauch mit dem Reduzierventil der Flasche verbunden. Am Druckschlauch befindet sich noch einmal ein Regulierventil, welches unabhängig vom Reduzierventil eine Feinstellung der Flamme oder bei Arbeitspausen eine Abstellung derselben ermöglicht. Die notwendige Verbrennungsluft kann auch durch ein Gebläse dem Wasserstoff zugeführt werden. Die Anordnung ist dann folgendermaßen:

Von der Wasserstoffflasche führt ein Druckschlauch zu einem Gabelstück, in welches der Gebläseluftschlauch einmündet. Mit den beiden Hähnen des Gabelstücks, dem einen für Wasserstoff, dem andern für Luft, hat es der Bleilöter in der Gewalt, die Flamme unabhängig vom Reduzierventil zu regulieren. Zunächst wird der Wasserstoff bei geschlossenem Lufthahn entzündet und hierauf Wasserstoff wie Lufthahn je nach Art des zu lötenden Gegenstandes reguliert. Da die Lötflamme reduzierende Eigenschaften haben

muß, so muß Wasserstoff im Überschuß vorhanden sein, etwa im Verhältnis 1 H: $\frac{1}{3}$ O bzw. $1\frac{2}{3}$ Luft.

Auch zum Löten mit Zinn und Hartlot kann verdichteter Wasserstoff verwendet werden.

Verwendung von komprimiertem Wasserstoff im Verein mit komprimiertem Sauerstoff zur autogenen Schweißung.

Die folgenden Angaben sind in der Mehrzahl einer ausführlichen Beschreibung dieses Verfahrens von E. Wiß¹ entnommen.

Die autogene Schweißung, so benannt, weil weder Flußmittel noch mechanische Operationen zum Verbinden der Schweißstelle erforderlich sind, wird vermittelt Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt. Um eine Oxydation der Schweißstellen zu verhindern, verbrennt man den Wasserstoff nicht im Verhältnis 2 H: 1 O, sondern verbraucht 4 bis 5 H auf 1 O.

Die Apparatur für Schweißung mit komprimierten Gasen besteht aus je einem Regulierventil für Wasserstoff und Sauerstoff, dem Druckschlauch und dem Brenner. Das Drägerwerk in Lübeck hat einen Brenner konstruiert, in welchem die Gase in einer Kammer, die vor dem Mundstück liegt, vorher gemischt werden. Die beiden Gaskanäle sind schräg zueinander gestellt, so daß die Gase eine Saugwirkung ausüben, wodurch ein Zurücktreten des einen Gases in den Schlauch des anderen vermieden wird. Die Weite des Mundstückes hängt von der zu bearbeitenden Blechstärke ab. Die Austrittsgeschwindigkeit des Gasgemisches muß größer als seine Zündgeschwindigkeit sein, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern.

Nachdem die für die vorliegenden Schweißstücke notwendige Gasmenge eingestellt ist, wird zunächst der Wasserstoff entzündet und dann erst Sauerstoff zugegeben. Die Flamme hat an der heißesten Stelle (bei oben angegebenem Verhältnis von 4 bis 5 H auf 1 O) eine Temperatur von 1900° , wobei das Eisen alsbald zu schmelzen beginnt und die Ränder sich verbinden. Die Schweißstellen brauchen nicht blank zu sein.

Die autogene Schweißung kommt bis zu Blechstärken von 8 mm in Betracht. Bei dickeren Blechen kommt der Kostenpunkt der Gase zu sehr in Frage, es ist dann ein Vorwärmen der Schweißstücke erforderlich. Die Festigkeit der autogen geschweißten Nähte kommt nahezu dem vollen Material gleich.

1) Zeitschr. des Ver. Deutsch. Ing. 1906, 50. 47.

Aus verschiedenen Versuchen hat sich für 1 m Naht folgender Gasverbrauch ergeben:

Blech- stärke	Zeit Minuten	O in Litern	H in Litern	Preis für O in Pfg.	Preis für H in Pfg.	Lohn in Pfg.	Gesamt- kosten in Pfg.
2 mm	10—12	30—42	120—150	7,5	8,4	7,3	23,2

Auch andere Metalle wie Kupfer, Nickel, Silber, Gold und Platin lassen sich autogen schweißen.

Der Wasserstoff findet außerdem Verwendung für Reduktionsprozesse, für Beleuchtung, sowie in der Aeronautik besonders für militärische Zwecke.

Sauerstoff O₂.

Der Sauerstoff ist das verbreitetste Element unserer Erdrinde. Er ist 1774 von Priestley entdeckt worden, seine Dichte (Luft = 1) ist = 1,1053. 1 l wiegt 1,4292 g.

Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Seine kritische Temperatur —118,0° liegt so tief, daß er wie Wasserstoff nur in komprimiertem Zustande in den Handel gebracht werden kann. In chemischer Hinsicht vermag sich Sauerstoff mit allen Elementen außer Fluor und den Edelgasen (Helium und Argon) zu verbinden. Diesen Vorgang der Vereinigung eines Elementes mit Sauerstoff nennt man Oxydation.

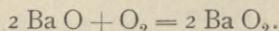
Trotz seines unerschöpflichen Vorkommens in der Luft, wovon er 21 % ausmacht, ist es bis in die neueste Zeit noch nicht vollkommen gelungen, Sauerstoff aus Luft direkt in großem Maßstabe in reinem Zustande abzuscheiden.

Die Verfahren der Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, Kaliumchlorat, Braunstein und anderen sauerstoffreichen Verbindungen sind nur für das Laboratorium von Bedeutung.

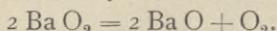
Von den technischen Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff haben neben den elektrolytischen Verfahren, die schon beim Wasserstoff eingehend behandelt wurden, und denjenigen zur Abscheidung aus verflüssigter Luft, namentlich die Verfahren von Brin und Kassner Bedeutung.

Verfahren von Quentin und Brin.¹

Das Brinsche Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Bariumoxyd bei einer Temperatur von etwa 550⁰ unter Bildung von Bariumsuperoxyd Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.



Dieser Prozeß ist aber umkehrbar, indem bei 700⁰ das Bariumsuperoxyd wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt.



Theoretisch kann also mit einer bestimmten Menge Bariumoxyd eine unbegrenzte Menge Sauerstoff aus der Luft hergestellt werden.

Nachstehende Skizze (Fig. 35) veranschaulicht die schematische Anordnung der Apparate in der früher Elkanschen Sauer-

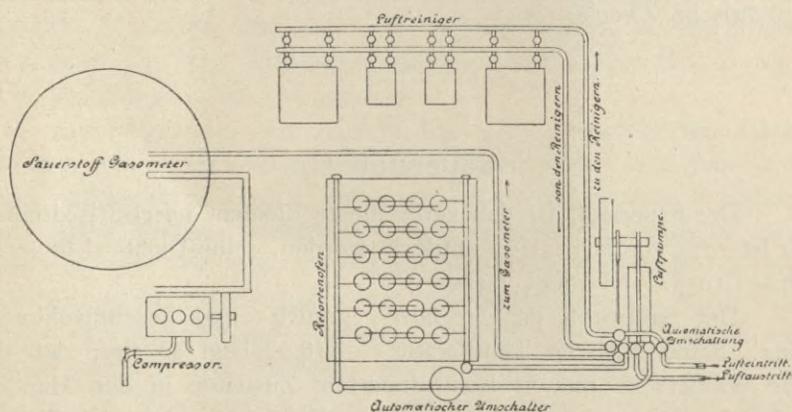


Fig. 35.

stoff-Fabrik, Berlin. Die von einer Pumpe angesaugte Luft wird zunächst in einem System von Reinigern sorgfältig von Wasserdampf und Kohlensäure befreit. Es ist diese Reinigung der Luft für eine lange Verwendbarkeit des Bariumoxyds von großer Wichtigkeit, denn die Luftfeuchtigkeit würde Bariumhydroxyd, die Kohlensäure Bariumkarbonat bilden, beide lassen sich nicht mehr zu Bariumoxyd regenerieren, und das Bariumoxyd wäre infolgedessen in kurzer Zeit totgebrannt. Die Kohlensäure wird durch gebrannten Kalk zurückgehalten, die Feuchtigkeit durch Ätznatron entfernt. Das Natron und der Kalk befinden sich in viereckigen Kästen auf Horden ausgebreitet. Die feuchte Oberfläche, die das Natron durch Absorption der Luftfeuchtigkeit bekommt, hält zugleich etwaigen Flugstaub zurück. Trotzdem wird nach einer ge-

1) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 2. Jahrg. 1898/99, S. 5 ff.

wissen Zeit das Bariumoxyd inaktiv, was wahrscheinlich auf einer eingetretenen Sinterung beruht. Ein Entleeren der Retorten und rasches Umklopfen des Bariumoxydes macht dieses wieder aktiv.

Die Retorten sind Stahlzylinder, die an Ketten senkrecht in einem Generatorofen aufgehängt sind, so daß die Köpfe aus dem Ofen hervorragen. Die gereinigte Luft wird in Röhren bis an den Boden der Retorten geführt und durchstreicht hierauf das übereinander geschichtete Bariumoxyd. Der nicht gebundene Stickstoff verläßt die Retorten. Sobald alles Bariumoxyd in Superoxyd umgewandelt ist, wird kein Sauerstoff mehr absorbiert, und das den Retorten entweichende Gas hat die Zusammensetzung der Luft, ein Zeichen, daß die erste Phase des Prozesses beendet ist. Die Luftzufuhr wird nun abgestellt, wodurch sich die Retorten, ohne die Feuerung zu verstärken, höher erhitzen, bis zu dem Punkte, wo die Desoxydation stattfindet. Die Retorten werden jetzt mit dem Gasometer verbunden. Läßt die Sauerstoffentwicklung nach, so wird der Weg nach dem Gasometer abgesperrt und wieder neue Luft zugeführt. Durch die kalte Luft kühlen sich die Retorten wieder auf die Temperatur der Oxydation des Bariumoxyds ab.

Jede Phase des Prozesses dauert bei dieser Anordnung ungefähr 5 Minuten. Die Umsteuerung der Luftleitungen geschieht automatisch durch die Luftpumpe selbst.

Der erhaltene Sauerstoff ist 95 bis 98 prozentig, und da er nur Stickstoff als Verunreinigung enthält, ist er für die meisten Zwecke, zu denen der Sauerstoff bis jetzt in der Technik gebraucht wird, genügend rein.

Verfahren von Kassner.¹

Das Verfahren beruht darauf, daß über Kalziumplumbat (aus Kalk und Bleioxyd hergestellt) Luft geleitet wird, wobei sich das Bleioxyd zu Bleisuperoxyd oxydiert. Der nicht absorbierte Stickstoff wird durch hoch erhitzten Dampf aus den Retorten ausgetrieben. Leitet man nun Kohlensäure über das Bleisuperoxyd, so entwickelt dieses Sauerstoff. Die bei dieser Phase des Prozesses sich bildenden Karbonate werden hierauf durch Dampf zerlegt, wobei sich die Kohlensäure wieder gewinnen läßt; alsdann beginnt der Prozeß von neuem.

1) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 4. Jahrg. 1900/01, S. 147f.

Die Hauptschwierigkeiten des Verfahrens beruhen auf der hohen Temperatur, bei welcher die einzelnen Reaktionen vor sich gehen. Die Reaktion beginnt bei 500° , erreicht ihr Maximum bei 750° und ist bei 800° beendet. Die Luft, der Wasserdampf und die Kohlensäure müssen daher auf etwa 1000° vorgewärmt werden, um beim Passieren der Retorten noch eine Temperatur von 750 bis 800° zu besitzen; diese hohe Temperatur bedeutet eine große Beanspruchung des Materials.

Ferner bietet die Trennung des Sauerstoffes von der Kohlensäure große Schwierigkeiten; sie wird durch Durchleiten des Sauerstoffes unter Druck durch Kalkmilch erreicht oder durch Berieselung mit Ätzalkalien.

Der Umstand, daß der Sauerstoff nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure mitreißt, erfordert eine billige Kohlensäurequelle. Die einzige Fabrik, welche dieses Verfahren zur Ausführung brachte, war auch an eine natürliche Kohlensäurequelle angeschlossen.

Je nach seinem Ursprung enthält der Sauerstoff gewisse Verunreinigungen, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder Luft. Durch die amtlichen Verkehrsvorschriften ist die zulässige Grenze für die Beimengung von Wasserstoff auf höchstens 4 Volumprocente festgelegt. Der höchste zulässige Druck für den in Flaschen in Verkehr kommenden verdichteten Sauerstoff beträgt 200 Atm. Der übliche Füllungsdruck beträgt meist nur 150 Atm. Der Prüfungsdruck beträgt das $1\frac{1}{2}$ fache des Füllungsdruckes. Sauerstoff darf nur in Behältern, deren Anschlußventile Rechtsgewinde besitzen, in Verkehr gebracht werden, um die Möglichkeit einer Verwechslung mit Wasserstoff auszuschließen.

Bei der Handhabung von verdichtetem Sauerstoff ist besondere Vorsicht nötig, da bei hohem Druck oder bei plötzlichem Öffnen der Ventile durch die Kompression der in den Anschlußleitungen vorhandenen Luft eine derartige Temperatursteigerung eintreten kann, daß sich brennbare Körper in Berührung mit Sauerstoff entzünden und hierbei Verbrennungen unter explosionsartiger Wirkung veranlassen können. Nach Einleitung der Zündung kann die Temperatur unter Umständen so hoch steigen, daß sich die Verbrennung selbst auf die Metalle erstreckt. Die Möglichkeit einer Entzündung liegt stets vor, sobald Körper, welche in Sauerstoff verbrennen können, vorhanden sind. Dies erstreckt sich selbst auf die meist schwer verbrennlichen Dichtungsmaterialien, wie Leder und Gummi, wenn diese fetthaltig sind. Brennbare Dichtungsmaterialien, zu denen auch der im Gummi meist enthaltene

Schwefel zu rechnen ist, sind daher tunlichst von der Anwendung auszuschließen. Auch die an den Gewinden der Verbindungsstücke äußerlich haftenden Ölteile sind vor Anschluß der Verbindungsleitungen zu entfernen. Als Dichtungsmaterial ist daher Asbest, Blei oder schwer verbrennliche Vulkanfaser zu verwenden.

Bei Anschluß von Manometern oder Druckreduzierventilen ist sorgfältig auf die Abwesenheit von Öl, welches häufig in diesen vorkommt, zu achten. Für elektrolytisch hergestellten Sauerstoff ist stets die Möglichkeit einer Beimengung von Wasserstoff vorhanden, weshalb bei der Fabrikation eine dauernde Kontrolle durch eine Sauerstoffgehaltsbestimmung notwendig ist.

Berthelot¹ macht darauf aufmerksam, daß die Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffes dadurch entfernt werden können, daß letzterer langsam durch eine auf Rotglut erhitzte Kupferröhre geleitet wird, wodurch Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe durch das gebildete Kupferoxyd vollkommen verbrannt werden. Durch Überführung dieser Gase in Kohlensäure und Wasser ist deren Entfernung leicht möglich, so daß reiner Sauerstoff erhalten wird.

Technisch erfolgt die Entfernung der Verunreinigungen durch Überleiten des Sauerstoffes über platinieren Asbest.

Bei der Kompression von O₂, sowie auch bei der Ausströmung von verdichtetem O₂ sind wiederholt Selbstentzündungen beobachtet worden, deren Ursachen von Rasch durch zahlreiche Versuche einer Erklärung näher gebracht sind.²

Wenn diese Zündungen sich auch teilweise auf eine während der Kompression erreichte außerordentliche Temperatursteigerung zurückführen lassen, welche bei Anwesenheit explosibler Gasgemenge eine plötzliche Entzündung derselben bewirkten, so ist trotzdem die Forderung als berechtigt anzuerkennen, daß oxydierende Gase, insbesondere Sauerstoff, in keiner Weise mit leicht brennbaren Materialien zusammengebracht werden dürfen. Für die Kolbenschmierung während der Kompression ist stets nur Wasser oder stark verdünntes Glycerin anzuwenden. Als Ursache der bei der Expansion von verdichtetem Sauerstoff zuweilen beobachteten explosionsartigen Zündungen mußte in der Mehrzahl der Fälle die Anwesenheit organischer brennbarer Substanz, sei es im Dichtungs-

1) Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 7. Jahrg. 1903, 93.

2) Dr. H. Rasch, Die Selbstzündungen durch komprimierten Sauerstoff. Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase, 7. Jahrg. 1903, 141.

material oder in der zum Anschluß verwendeten Armatur, wie Rohrleitung, Manometer oder Reduzierventil bezeichnet werden.

Derartige Zündungen traten meist in dem Augenblick ein, als durch Öffnen des Ventils das hochkomprimierte Gas plötzlich in die Armaturteile übertreten konnte. Die Annahme, daß durch Reibungserscheinungen beim Durchströmen des Gases eine Temperaturerhöhung stattgefunden hat, welche die Zündung einleitete, ist als wenig wahrscheinlich zu bezeichnen, wie zahlreiche von Rasch unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführte Versuche ergaben. Dagegen ist von demselben die Ursache der Zündung auf sogenanntes Funkenreißen zurückgeführt und durch entsprechende Versuchsanordnung bestätigt worden. Ein Entstehen von Funken findet statt, wenn kleine feste Partikelchen aus dem Innern der Flasche mit dem Gase fortgerissen und an die Metallwandungen der Ventile und Armaturteile geschleudert werden. Dies kann beim Öffnen der Ventile durch minimale Sand- oder Eisenteilchen erfolgen; bei Anwesenheit von oxydierbarer Substanz, wie Öl, kann unter dem Einfluß des verdichteten Sauerstoffes eine Zündung eingeleitet werden, welche sich unter Umständen explosionsartig äußert und zu schweren Verbrennungserscheinungen führen kann.

Auch bei der Expansion von verdichtetem Wasserstoff sind derartige Zündungen beobachtet worden, sobald unter ähnlichen Verhältnissen der Wasserstoff in Berührung mit Luft und brennbaren Substanzen kommt.

Neben den chemischen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff und demjenigen der elektrolytischen Wasserzersetzung ist von physikalischen Verfahren insbesondere die Trennung der verflüssigten Luft in ihre Bestandteile, Stickstoff und Sauerstoff, von Wichtigkeit. Wenn auch die Scheidung der beiden Gase durch fraktionierte Destillation nur einen geringen Prozentsatz an hochprozentigem Sauerstoff ergibt, so ist doch das Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus flüssiger Luft eines der einfachsten und billigsten, um hochprozentige Sauerstoffgase, wie sie für viele Zwecke genügen, in großem Maßstabe zu gewinnen. Der Sauerstoff aus verflüssigter Luft bietet den für viele Zwecke wichtigen Vorteil, daß er keinen Wasserstoff enthält. Meist ist es jedoch nicht möglich, ihn vollständig stickstofffrei zu erhalten; der auf diese Weise erhaltene gasförmige Sauerstoff wird selten mehr als 95 % reinen O enthalten.

Die Verfahren zur Verflüssigung der Luft und die Anreicherung des Sauerstoffes derselben sind nach den Verfahren von Linde, wie auch von Pictet wiederholt ausführlich beschrieben, so daß hier nur auf dieselben verwiesen sei.¹ Die Verwendung des komprimierten Sauerstoffes ist eine vielseitige, neben der medizinischen in der Sauerstofftherapie, wird Sauerstoff bei Rauchvergiftungen, in vielen Fällen der Atemnot oder Erstickungsgefahr in Anwendung gebracht. Derartige insbesondere für den Dienst der Feuerwehr bestimmte Sauerstoffinhalationsapparate, welche das Atmen und Arbeiten in mit Rauch oder schädlichen Gasen gefüllten Räumen ermöglichen, führt das Drägerwerk Lübeck als Rauchhelme und Rettungsapparate aus.

In der Chemie sei nur an die Anwendung von Sauerstoff bei der Elementaranalyse, sowie an die Heizwertbestimmungen der Steinkohle durch Bestimmung der Verbrennungswärme in der mit komprimiertem Sauerstoff gefüllten Bombe erinnert, während das Verwendungsgebiet des technischen Sauerstoffes, wie er durch fraktionierte Destillation der verflüssigten Luft erhalten wird, ein überaus großes ist, welcher dadurch möglicherweise berufen scheint, uns einen der wichtigsten chemischen Rohstoffe, die Schwefelsäure, durch direkte Vereinigung von schwefeliger Säure und Sauerstoff zu liefern. Neue Bahnen sind unter der Verwendung von komprimiertem Sauerstoff möglich auf dem Gebiet der hohen Temperaturen, sei es in der Stahlerzeugungs- oder in der Beleuchtungsindustrie. Durch gleichzeitige Verwendung von technischem Sauerstoff und Leuchtgas läßt sich die Temperatur im Auerbrenner derart steigern, daß der allgemein angewandte Thoriumglühstrumpf zur Erzeugung gleicher Helligkeit nur etwa $\frac{1}{4}$ der bisherigen Menge an Leuchtgas verbraucht. Wenn auch die Notwendigkeit zweier getrennter Leitungen der Einführung dieses Verfahrens bisher hindernd im Wege steht, so ist doch an der weiteren Vervollständigung dieses Verfahrens und Einführung desselben in die Beleuchtungstechnik nicht zu zweifeln. In dem Kalklichtbrenner, bei welchem Kalzium- oder Zirkonoxyd unter Verwendung von komprimiertem Sauerstoff zum Glühen gebracht wird, besitzen wir eine der intensivsten leicht transportablen Lichtquellen.

1) O. Kausch, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft. Verlag Steinert, Weimar.

Kapitel V.

Behälter für komprimierte und verflüssigte Gase.

Als Behälter kommen in erster Linie eiserne Gefäße von der Gestalt eines Hohlzylinders, sogenannte Flaschen, in Betracht, welche für den Transport mit einem Abschlußventil versehen sind. Für die Ausführung dieser Behälter ist der in den Flaschen herrschende Druck maßgebend. Je nach der Art des Gases und des Druckes, der in der Flasche herrscht, muß die Wahl des für die Transportbehälter verwendeten Flaschenmaterials getroffen werden. Die an die Behälter zu stellenden Anforderungen in bezug auf Sicherheit gegen Explosionsgefahr sind durch gesetzliche Bestimmungen festgelegt, jedoch ist die Art des unter den zulässigen Materialien zu wählenden Baustoffs nicht vorgeschrieben, es kann daher Schweißisen, Flußeisen, Flußstahl oder Formflußeisen, Stahlformguß oder Gußstahl, auch Kupfer verwendet werden, falls die daraus hergestellten Flaschen den Verkehrsvorschriften entsprechen. Für die Praxis ist neben ausreichender Sicherheit die im Gewicht leichtere Flasche stets im Vorteil, weil beim Bahnversand das Leergewicht der Flasche das des Inhalts meist übersteigt und zur Vermeidung hoher Frachtsätze der leichteren Flasche der Vorzug gegeben wird.

In der einfachsten Form sind die Flaschen aus geschweißten schmiedeeisernen Röhren angefertigt, welche beiderseits durch eingeschweißte Böden verschlossen sind, wobei in einem derselben, dem Kopfteil, das Ventil eingeschraubt ist. Letzteres muß außerdem durch eine besondere Schutzkappe gegen Beschädigung oder fahrlässige Öffnung geschützt sein. Doch genügt diese Art der Ausführung für höhere Drucke nicht, weshalb man für diese Zwecke dazu übergegangen ist, nahtlose Stahlrohre zu verwenden, welche bei erhöhter Bruchfestigkeit eine große Dehnbarkeit besitzen und

zugleich ein erheblich niedrigeres Leergewicht der Flasche infolge geringerer Wandstärke zeigen. Besonders sind die nahtlosen Mannesmann-Stahlrohre bevorzugt, deren Rohrenden durch einen Walzprozeß einerseits zu einer Spitze verjüngt, andererseits zu einem gewölbten geschlossenen Boden vereinigt werden. In die verjüngte Spitze wird das Ventil eingeschraubt.

Die Verarbeitung des Materials zur Flasche erfolgt nach den für die Herstellung der nahtlosen Stahlrohre üblichen Verfahren auf mannigfache Weise entweder nach dem Mannesmann-Verfahren oder auch durch Stanzen, Pressen oder Walzen, stets wird jedoch die zylindrische Form beibehalten. Der Vorzug der erheblich leichteren Stahlflaschen ist durch den Umstand begründet, daß diese ohne Schweißnaht hergestellt sind. Der Boden wird meist kugelförmig abgerundet, aus demselben Material bei einem Arbeitsvorgang hergestellt. Ein besonderes Einschweißen der Deckel und Böden ist daher nicht notwendig. In den verstärkten Flaschenhals wird ein Gewinde eingedreht, in welchen das Abschlußventil eingesetzt wird. Die zum Schutze dienende Kappe ist entweder durch ein Gewinde am Flaschenhals, oder an einem aus schmiedbarem Guß bestehenden Schrumpfring, welcher warm auf den Flaschenhals aufgezogen ist, befestigt. Für die Wandstärke und Beschaffenheit des Baustoffs der Behälter sind die in § 3 der Polizeiverordnung gegebenen Vorschriften maßgebend, wobei die schwächste Stelle beim Probedruck nicht über 30 kg/qmm beansprucht werden darf, gleichzeitig darf die Streckgrenze des Materials nicht mehr als 45 kg/qmm betragen, bzw. nicht unter 12% Dehnung besitzen. Der abgerundete Boden der Behälter ist allgemein mit einem Fuß versehen, welcher die Flasche umschließt und nach unten rechteckig ausgebildet ist, so daß sowohl ein sicherer Stand für die aufrecht gestellte Flasche als auch die vorgeschriebene Anordnung erreicht ist, durch welche das Rollen der Flaschen verhindert werden soll.

In nachfolgender Aufstellung sind die Dimensionen der Ammoniakflaschen und Kohlensäureflaschen nach den Normalien der Mannesmann-Röhrenwerke verzeichnet.

Zu dem hier angeführten Leergewicht der Flasche ist noch das Gewicht des Ventils (in der leichten Ausführung des Arborventils) im Gewicht von etwa 600 g hinzuzurechnen, um das Leergewicht der Flaschen für einen gegebenen Inhalt zu erhalten.

Eine regelmäßige Kontrolle der Flaschen ist durch den Probedruck § 4 der Verkehrsvorschriften erreicht, insbesondere erscheint

es wichtig, bei der Wiederholung der Druckprobe festzustellen, ob der Behälter, sei es durch den Arbeitsdruck oder durch den Probedruck, eine bleibende Formänderung erhalten hat, was durch Auswägen des Inhalts mit Wasser festgestellt wird. Derartige, durch Überschreiten der Elastizitätsgrenze formveränderte Flaschen sind von einer erneuten Benutzung auszuschließen.

Normalien für Ammoniakflaschen
aus nahtlosen Mannesmann-Rohren.

Fassungsraum für kg NH ₃	10		20		45 kg	
	a	b	a	b	a	b
a) aus gewalzten Rohren						
b) aus kalt gezogenen Rohren						
Wasserinhalt Liter	18,6	18,6	37,2	37,2	84,37	84,37
Außendurchmesser mm	159—205	203	205	203	205	203
Wandstärke ca. mm	4,5—5,25	4,5	5,25	4,5	5,25	4,5
Höhe bezw. Länge ohne Ventil mm	1190—780	780	1420	1420	3010	3010
Leergewicht ohne Ventil, einschließlich Schutzkappe und Fuß ca. kg	25—27	24	44	38	87	73

Normalien für Kohlensäureflaschen
aus nahtlos gewalzten Mannesmann-Stahlrohren.

Fassungsraum für kg CO ₂	1	5	8	10	20	50 kg
Wasserinhalt Liter	1,34	6,7	10,72	13,4	26,8	67
Außendurchmesser mm	79	140	140	140	204	204
Wandstärke ca. mm	3,25	5	5	5	7	7
Höhe bezw. Länge ohne Ventil mm	410	615	930	1120	1090	2510
Leergewicht ohne Ventil einschließlich Schutzkappe und Fuß ca. kg	3,9	13,3	18,8	22	43,4	92,5

Für die Transportbehälter ist ferner eine Bezeichnung des Inhabers, der laufenden Nummer des Behälters, dessen Leergewicht, Probedruck und Datum, zulässiger Inhalt, Inhaltsangabe und Bezeichnung desselben, sowie Angabe des höchsten zulässigen Füllungsdruckes für verdichtete Gase notwendig.

Verschuß der Flaschen.

Dieser erfolgt allgemein durch ein Niederschraubventil, welches meist aus Bronze oder Deltametall hergestellt wird, für Ammoniakventile ist nur die Verwendung von Schmiedeeisen oder Stahl zulässig. Durch Drehen der im Ventilkörper abgedichteten Ventil-

spindel, welche gegen den Sitz gedrückt wird, ist der Abschluß des Ventils bewirkt. Am Ventilkörper selbst befindet sich ein Seitenstutzen mit einem Gaskanal, durch welchen der Inhalt den Flaschen entnommen wird. Die Ausstattung des Ventils richtet sich nach der Art und den chemischen Eigenschaften des verflüssigten oder verdichteten Gases, und ist in der Ausführung an keine bestimmte Form gebunden, wie die zahlreichen im Verkehr befindlichen Ventilkonstruktionen zeigen. Die Ventilspindel, welche den Abschluß bewirkt, ist an ihrem unteren Ende entweder mit einer konischen Spitze aus Messing, Bronze, Deltametall, Stahl oder mit einer Hartgummiplatte, an deren Stelle auch eine Metalllegierung treten kann, versehen.

Das zum Abschluß verwendete Material soll einerseits genügende Festigkeit zeigen, um beim Schließen des Ventils nicht zerdrückt zu werden, muß jedoch andererseits auch eine gewisse Elastizität besitzen, um den Ventilsitz nicht auseinanderzudrücken oder eine starke Abnutzung desselben zu bewirken. An der drehenden Bewegung der Ventilspindel beim Öffnen oder Schließen des Ventils nimmt diese Spitze oder Scheibe meist nicht teil, sie wird nur durch entsprechende Verbindung mit der Spindel auf den Ventilsitz gepreßt und beim Öffnen des Ventils wieder vom Sitze entfernt, so daß das Gas durch den seitlichen Stutzen abgeleitet werden kann. Für die ersten, Anfang der achtziger Jahre hergestellten Ventile für CO_2 waren die Körper meist aus Phosphorbronze gegossen und mit Stahlspindel nebst konischer Spitze versehen, welche in den Ventilsitz eingeschraubt wurden. Infolge des leichten Festrostens der Stahlspitze und der bald erfolgten Erweiterung des Sitzes traten an deren Stelle im Jahre 1885 Membranventile, als Niederschraubventile mit Metallplatte ausgeführt, ohne jedoch den Anforderungen auf zuverlässigen Abschluß und dauernde Haltbarkeit vollkommen zu entsprechen. Erst durch Ersatz der Stahlspitze durch eine Hartgummiplatte wurde ein Abschlußmaterial gefunden, welches gleichzeitig genügend hart und elastisch ist. Den zahlreichen Mängeln der bis zum Jahre 1890 üblichen Ventilkonstruktionen vermochte auch das zuweilen angewandte Doppelverschlußventil nicht abzuhelpen. Während für die bis dahin gebräuchlichen Konstruktionen ein Ventil von großen Dimensionen und erheblichem Gewicht üblich war, waren mit der Einführung der leichteren Stahlflaschen die Bestrebungen dahin gerichtet, in erster Linie ein leichteres kleines Ventil zu erhalten. Dies wurde 1891 durch das Ventil des D. R. P. 62 848 erreicht,

welches sich gegenüber den früher gebräuchlichen Ventilen im Gewicht von bis zu 1,3 kg durch ein solches von etwa 600 g und geringen Umfang auszeichnet. Diese als Arborventil gekennzeichnete Ausführung konnte durch exzentrische Anordnung des Einschraubstutzens derart in den Dimensionen vereinfacht werden, daß auch die bisherige Schutzkappe im Gewicht von mehreren kg durch die leichte Stahlgußschutzkappe im Gewicht von etwa 600 g ersetzt werden konnte.

Durch Verwendung eines besonders widerstandsfähigen gestanzten Materials bei zweckmäßigster Konstruktion vermochte diese Ausführung sich rasch einzuführen und wirkte vorbildlich für die Mehrzahl der heute im Verkehr befindlichen Ventilausführungen.

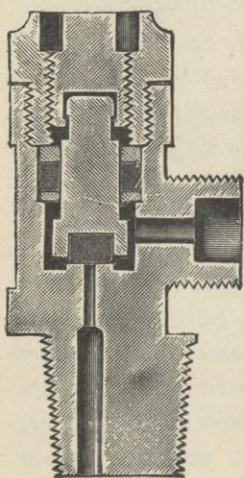


Fig. 36.

Ein derartiges, für CO_2 gebräuchliches Ventil der Aktien-Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie, Berlin, zeigt Fig. 36, wobei der Abschluß durch einen Hartgummikegel erfolgt, während die Spindel durch einen weichen elastischen Gummiring im Ventilgehäuse abgedichtet ist. Doch läßt sich diese Art der Abdichtung nur für chemisch indifferente Gase anwenden. Neben dichtem Abschluß der Flasche während des Transportes muß auch bei geöffnetem Ventil der Abschluß der Ventilspindel Sicherheit gegen Undichtheiten bieten. Falls Gummiringe durch die Art des Gases ausgeschlossen sind, wird der Abschluß durch paraffinierten Asbest, Baumwollschnur, Leder oder auch hohle Bleiringe bewirkt. Neben den mannigfachen

Ventilkonstruktionen, bei welchen die Abdichtung der Ventilspindel nach Art einer Stopfbüchse durch einen besonderen Dichtungsring erreicht wird, sei hier das Stella ventil¹ erwähnt, bei welchem die Abdichtung der Spindel durch einen Metallkonus bewirkt wird. Bei dieser Ausführung ist der Dichtungsring durch einen mit der Ventilspindel ein Ganzes bildenden Metallkonus ersetzt, welcher in das Kopfstück des Ventils, das in das Gehäuse eingeschraubt wird, eingeschliffen ist. Beim Öffnen des Ventils drückt der Druck in der Flasche den Konus gegen die konische Fläche des Oberteils und bewirkt dadurch die Abdichtung, während gleichzeitig ein zweiter Abschluß des geöffneten Ventils dadurch erreicht wird, daß die Unterspindel

1) Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Ind. 1902, 576.

an die Oberspindel gepreßt wird. Der Abschluß des Ventilsitzes erfolgt durch einen Metallkörper an Stelle des gebräuchlichen Hartgummistöpsels. Für Ventile, welche mit verdichtetem Sauerstoff und anderen oxydierenden Gasen, wie Stickoxydul, in Berührung kommen, ist die Verwendung von Gummi oder fetthaltigen brennbaren Substanzen als Dichtungsmaterial ausgeschlossen, weil, namentlich bei verdichtetem Sauerstoff, die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich dieselben entzünden und hierdurch auch eine Verbrennung des Metalls herbeigeführt wird, welche zu einer Explosion führen kann. Die Anschlußgewinde der Behälter für Wasserstoff und andere brennbare Gase dürfen nicht das allgemein übliche Rechtsgewinde besitzen, sondern müssen mit Linksgewinde versehen sein, um eine Verwechslung mit Sauerstoff und eine hierdurch bedingte Knallgasbildung auszuschließen. Chlorflaschen müssen einen anderen Gewindedurchmesser als CO_2 -Flaschen erhalten.

Die zulässige höchste Füllung der Flaschen ist ebenfalls durch die Verkehrsordnung derart geregelt, daß bei normaler Füllung noch ein Gasraum vorhanden ist. Dieser beträgt nach Lange¹, bei Berücksichtigung der in der Zwischenzeit abgeänderten Füllungsvorschriften für Chlor, unter Zugrundelegung einer Temperatur von 15° ,

bei SO_2	10,5 %
„ NH_3	12,5 %
„ Cl_2	12,3 %
„ CO_2	10,2 %
„ N_2O	10,1 %

des Fassungsraumes. Während aus der Tabelle VII S. 46 die Zunahme des Flüssigkeitsvolumens bei steigender Temperatur ersichtlich ist, kann aus der Tabelle VI S. 45 diejenige Temperatur entnommen werden, bei welcher die Flasche vollkommen mit verflüssigtem Gas angefüllt ist und bei weiterer, meist minimaler Temperaturerhöhung der Prüfungsdruck erreicht wird.

Wie aus den Erläuterungen zu der Tabelle VI S. 54 hervorgeht, ist die Sicherheit der Flaschen eine vollkommen ausreichende, so daß eine Explosion der Flaschen selbst bei einer Erwärmung bis 60° nahezu ausgeschlossen ist. Auch oberhalb dieser Temperatur würden die Flaschen nicht sofort zertrümmert werden, sondern das

1) „Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase“. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 511.

Volumen der Flasche wird sich infolge der Dehnung des Materials vergrößern, und die Explosion wird dann eintreten, wenn auch die Grenze überschritten wird. Über den Arbeitsdruck verflüssigter Gase in den Transportgefäßen und Sicherheitsvorrichtungen gegen die Überschreitung desselben hat Lange¹ seine Beobachtungen mitgeteilt. Um im Falle einer unachtsamen Handhabung der Behälter oder einer Überfüllung die Möglichkeit einer Explosion auszuschließen, sind verschiedene Sicherheitsvorrichtungen in Vorschlag gebracht worden, deren Konstruktion von Lange² eingehend beschrieben wurde; gleichzeitig teilt derselbe einige Versuche mit, bei welchen normal gefüllte CO₂- und NH₃-Flaschen im offenen Feuer so weit erhitzt wurden, daß Prüfungsdruck und Elastizitätsgrenze überschritten und die Flaschen gesprengt wurden. Aus den Versuchen hat sich ergeben, daß im allgemeinen durch den über die Elastizitätsgrenze gesteigerten Flüssigkeitsdruck klaffende Risse entstehen, durch Gasdruck jedoch ein Zerreißen der Flasche herbeigeführt wird. Eine Zertrümmerung der Behälter kann eintreten, wenn diese Schadenfeuer ausgesetzt werden oder falls bei Überfüllung durch Temperaturerhöhung eine derartige Drucksteigerung erfolgt, daß die Behälter schon bei der herrschenden normalen Außentemperatur über die Druckgrenze beansprucht werden.

Sicherheitsventile nach Art der Federventile oder der bei Dampfkesseln üblichen Einrichtungen lassen sich im allgemeinen nur an feststehenden Behältern anbringen. Für die Transportbehälter ist eine Sicherheitsvorrichtung nicht vorgeschrieben, doch sind namentlich für Kohlensäureflaschen eine Anzahl Vorrichtungen im Gebrauch, welche eine Überschreitung des zulässigen Druckes verhindern sollen.

Bei dem Hallschen Sicherheitsventil³ 1896 ist eine kleine Bruchplatte aus Kupfer derart mit dem Gasentnahmekanal des Ventils verbunden, daß bei Drucküberschreitung die Platte zersprengt wird und der Inhalt ins Freie tritt. Dadurch, daß diese Platte nicht unmittelbar mit dem Flascheninnern in Verbindung steht, ist bei verstopfter Ausflußöffnung ein Inkrafttreten derselben ausgeschlossen.

1) Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Ind. 1903, 479.

2) „Zur Bekämpfung der Explosionsgefahr beim Transport verdichteter Gase“. Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15. 1307.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15. 1312.

Diesen Umstand vermeidet die Kunheimsche Sicherheitsvorrichtung, D R. P. 129118, welche aus einer kleinen dünnwandigen zylindrischen Metallhülse besteht. Die Hülse ist am Ventil im Innern der Flaschen in der Weise angebracht, daß sie durch äußere Einflüsse nicht beschädigt werden kann. Fig. 37 zeigt den in den Gasbehälter einzuschraubenden Gewindezapfen eines derartigen Ventils *b*. Neben dem Gasentnahmekanal *c* befindet sich der nach außen führende Gaskanal *e'*, während die innere Mündung des Kanals *e'* durch eine an den Zapfen gelötete Metallhülse *e* verschlossen ist. In das Innere dieser Hülse ist in Verbindung mit dem Ventil ein scharfkantiger Metallring *d* derart eingesetzt, daß er über die Unterseite des Zapfens *a* hervorragt. Durch

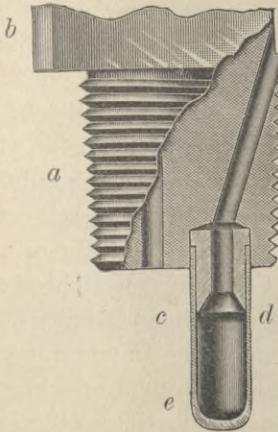


Fig. 37.

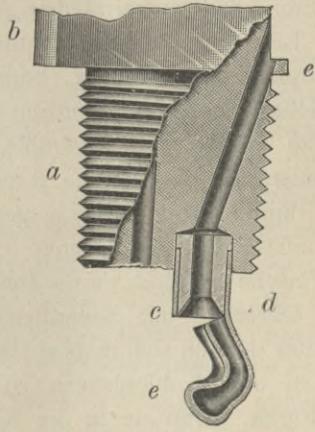


Fig. 38.

diese Anordnung wird erreicht, daß bei einer das zulässige Maß übersteigenden Drucksteigerung die Metallhülse in ihrem Umfang an diesen messerartig wirkenden Ring *d* angepreßt wird, wodurch die Hülse an der Kante des Ringes einreißt und dadurch die Öffnung zum Gaskanal *e'* frei wird. Auf diese Weise kann der Überdruck der Gase durch *e'* entweichen, und die explosionsartige Zertrümmerung der Behälter wird vermieden. In Fig. 38 ist eine durch Überdruck gesprengte Metallhülse dargestellt, der Inhalt der betreffenden Flasche geht zwar im Falle des Bruches verloren, doch ist dieser Umstand im Hinblick auf die hierdurch wesentlich erhöhte Sicherheit, und infolge der überaus einfachen an jedem Ventil ausführbaren Anordnung der Gefahr einer Zertrümmerung der Flasche vorzuziehen.

Nach den von Lange¹ hierzu gegebenen Erläuterungen wird das Material und die Stärke der Hülsenwand entsprechend dem zulässigen Höchstdruck in der Flasche gewählt. Da die Hülse entsprechend der geringen verfügbaren Fläche des Ventilzapfens nur einen kleinen Durchmesser haben kann, so wird auch die Wandstärke der Hülse nur Bruchteile eines Millimeters betragen. Die Wandstärke der Hülse wird zuvor genau gemessen und durch Probedruck, welcher wenige Atmosphären unterhalb des zulässigen Druckes liegt, geprüft. Wenn auch eine behördliche Vorschrift zur Anbringung von Sicherheitsvorrichtungen bislang nicht vorliegt, so ist doch anzunehmen, daß nach den bisher an Kohlensäureflaschen gemachten Erfahrungen diese Sicherheitsvorrichtung den Zweck erreicht, eine über den Prüfungsdruck hinausgehende Drucksteigerung mit Sicherheit zu vermeiden.

Bei dem Sicherheitsventil Sioco², welches mit einer Metallbruchplatte versehen ist, befindet sich im Innern des Ventils ein dasselbe in der Längsrichtung durchziehender Gaskanal, gleichzeitig ist die Spindel hohl gebohrt. Zwischen der durch einen Hartgummistöpsel bewirkten Abdichtung und der hohlen Spindel ist eine dünne Bruchplatte eingeschaltet, welche bei Überschreitung der zulässigen Druckgrenze platzt und dadurch ein Zerspringen der Flasche verhütet, da der Inhalt durch die Spindel entweichen kann.

Derartige mit Sicherheitsvorrichtung versehene Kohlensäurebehälter dürften sich insbesondere dafür eignen, die Entzündung von Kohlen und Kohlenlagern zu verhindern oder im Entstehen zu beseitigen, wenn sie in die Kohlenvorräte eingebettet werden und die Stärke der Sicherheitshülsen derart bemessen wird, daß beim Überschreiten der höchst zulässigen Temperatur der Kohle die Hülse zersprengt und der Inhalt in der Nähe der Wärmequelle entleert wird, so daß ein Weiterbrennen in der Kohlensäureatmosphäre verhindert oder ein im Entstehen begriffener Brand gelöscht wird.

Füllung der Flaschen.

Im Anschluß an die Vorratsbehälter für verflüssigte oder komprimierte Gase, oder in Verbindung mit der Kondensator-schlange des Kompressors ist meist eine Leitung mit verschiedenen Stutzen vorgesehen, an welche die zu füllenden Behälter angeschlossen werden. Diese wurden durch federnde Kupfer- oder Eisenrohre

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15. 1314.

2) The Scotch & Irish Oxygen Co. Glasgow.

von etwa 3 mm l. W. mit dem Ventil der zu füllenden Flasche verbunden, so daß der Inhalt in die zuvor durch Evakuieren von Luft befreiten Flaschen übergeführt werden kann. Während der Füllung befinden sich die Flaschen auf einer Wage, welche mit einer Vorrichtung zur Ermittlung des Leergewichtes versehen ist. Durch den Anschluß der Verbindungsrohre wird das Leergewicht um das Gewicht derselben erhöht, so daß eine nochmalige Gewichtsermittlung vor der Füllung notwendig ist. Nach Feststellung derselben wird die Verbindung mit dem Vorratsgefäß durch Öffnen des Ventils hergestellt, bis die Wage die vorschriftmäßige Füllung anzeigt. Bei Flaschen für verdichtete Gase, deren Inhalt nicht nach Gewicht, sondern nach Volumen zur Berechnung gelangt, ist der gewünschte Füllungsgrad erreicht, wenn das mit der Flasche in Verbindung stehende Manometer den Füllungsdruck anzeigt. Die Inhaltsermittlung der Flaschen für verflüssigte Gase geschieht also durch die Wage, für komprimierte Gase durch Ermittlung des Druckes unter Berücksichtigung des Fassungsraumes der Behälter. Wenn daher eine Flasche von 40 Liter Inhalt 100 Atmosphären Gasdruck zeigt, so wird zur Berechnung der Inhalt von 4 cbm angenommen. Nach erfolgter Füllung der Flaschen hat eine nochmalige, von der ersten Wägung unabhängige, Kontrollwägung stattzufinden. Besonders ist darauf zu achten, daß keine Verwechslung der zur Flasche gehörigen Ausrüstung, Ventil und Kappe, durch andere, im Gewicht abweichende Armaturen erfolgt, weil das Leergewicht einschließlich dieser zur Flasche gehörigen Teile auf der Flasche vermerkt ist. Für die Entnahme des Inhalts in gasförmigem Zustande wird das Ventil bei aufrecht stehender Flasche langsam geöffnet. Soll der flüssige Inhalt der Flasche entnommen werden, so wird die zu entleerende Flasche in eine mit dem Ventil nach unten gerichtete Lage gebracht. Zuweilen sind die Ventile an ihrem in die Flaschen eingeschraubten Teil im Anschluß an den Entleerungskanal mit einem besonderen Entleerungsrohr versehen, welches entweder in geradliniger Verlängerung des Austrittskanals bis nahe zum Boden der Flasche führt oder häufiger derart seitlich gebogen ist, daß der flüssige Inhalt bei horizontaler Lage der Flasche völlig entleert werden kann. Im ersteren Falle kann die Entleerung des flüssigen Inhalts auch bei stehender Flasche erfolgen, die letztere Anordnung bietet jedoch den Vorteil, daß der Inhalt je nach Belieben und Lage der Flasche sowohl gasförmig, als auch in flüssigem Zustande entnommen werden kann. Um zwischen dem zu füllenden Behälter und der Vorratsflasche eine

Druckdifferenz und hierdurch die Möglichkeit des Übertritts zu erreichen, wird entweder die zu füllende Flasche abgekühlt oder durch vorsichtige Erwärmung des Vorratsbehälters auf höchstens 40° ein Überdruck erzeugt. Da die Anwesenheit von Luft und fremden Gasen den Übertritt des verflüssigten Gases erschwert, so wird zweckmäßig zuerst ein kleiner Teil des verflüssigten Gases eingefüllt und durch Verdampfung desselben die Luft aus der zu füllenden Flasche verdrängt.

Kapitel VI.

Gesetze und Verordnungen

betreffend den

Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen.

Die Regelung des Verkehrs mit verflüssigten und verdichteten Gasen ist mit Wirkung vom 1. August 1905 ab infolge Bekanntmachung des Reichskanzlers durch Änderung der bisher bestehenden Eisenbahnverkehrsordnung für das Deutsche Reich einheitlich erfolgt. Die Eingangsbestimmungen der Ziffer 1, Nr. XLIV und Nr. XLV der Anlage B zur Verkehrsordnung für die Eisenbahnen Deutschlands (R. G. Bl. Nr. 7 (4. Febr. 1905)) sind in mehreren Punkten gegenüber der bisher bestehenden Verkehrsordnung abgeändert, insbesondere ist die Bestimmung der Druckprobe für die Transportbehälter (Flaschen) von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erfolgt, ferner ist die Wahl des Baustoffes für die Behälter und die an diese zu stellenden Anforderungen einer Neuregelung unterzogen worden. Eine ausführliche Ergänzung und Erweiterung dieser Bestimmungen, sowie der in der Eisenbahnverkehrsordnung festgelegten Grundsätze in demselben Sinne bildet die Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen. Dieselbe ist durch den preussischen Handelsminister behufs einheitlichen polizeilichen Erlasses in den einzelnen Regierungsbezirken den Regierungspräsidenten als Normalentwurf zugestellt und in den meisten Regierungsbezirken mit Wirkung vom 1. Oktober 1905 in Kraft getreten. Für den Regierungsbezirk Potsdam datiert die Polizeiverordnung vom 21. September 1905. Durch diese, das gesamte Königreich Preußen umfassenden polizeilichen Verordnungen der einzelnen Regierungspräsidenten sind alle früheren Bestimmungen über den Verkehr mit verflüssigten Gasen außer Kraft getreten. Die Annahme gleich

lautender Bestimmungen für die Bundesstaaten ist befürwortet und an ihrer Annahme in einheitlichem Sinne nicht zu zweifeln. Gleichzeitig ist im Anschluß an die erwähnte Polizeiverordnung die amtliche Gebührenordnung für die Prüfung der Behälter festgelegt.

Die Unfallverhütungsvorschriften für die Fabrikation und Verwendung von komprimierten Gasen, genehmigt vom Reichsversicherungsamt 24. Februar 1906, Bekanntmachung durch den Reichsanzeiger 10. März 1906, sind ebenfalls im Sinne obiger Verkehrsordnung unter Berücksichtigung der Polizeivorschriften erlassen.

Nach dem Erlaß des preußischen Handelsministers sind Verhandlungen eingeleitet, um die für Deutschland gültigen gesetzlichen Verkehrsbestimmungen auch in das internationale Eisenbahnfracht-Übereinkommen aufzunehmen.

Der Wortlaut der hier angeführten Gesetzesbestimmungen ist im Anhang wiedergegeben. Bemerkenswert ist die Neuregelung und Festlegung des Probedruckes für die Behälter; dieser ist unter Zugrundelegung des höchsten Arbeitsdruckes festgelegt, wobei als höchster Arbeitsdruck bei verflüssigten und verdichteten Gasen der Druck bezeichnet wird, welcher sich rechnungsgemäß für eine Temperatur von 40⁰ C. bei einer Überfüllung von 5 % aus der erlaubten Maximalfüllung ergibt.

Polizeiverordnung

betreffend

den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen.

§ 1.

Geltungsbereich der Verordnung.

Die gegenwärtige Polizeiverordnung erstreckt sich auf den Verkehr mit Kohlensäure, Ammoniak, Chlor, wasserfreier schwefliger Säure, Chlorkohlenoxyd (Phosgen), Stickoxydul, Acetylen, Grubengas, Leuchtgas (auch Fettgas), Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft, in verflüssigtem oder verdichtetem Zustande.

Auf kleine Mengen verflüssigter oder verdichteter Gase bis zu 100 Kubikzentimetern einschließlich finden die Bestimmungen dieser Verordnung keine Anwendung.

§ 2.

Zulässiger Baustoff der Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase.

Die nach § 1 unter diese Verordnung fallenden verflüssigten oder verdichteten Gase müssen in Behältern aus Schweißeisen, Flußeisen (Flußstahl) oder Formflußeisen (Stahlformguß oder Gußstahl) befördert und aufbewahrt werden. Chlorkohlenoxyd und verdichtete Gase, deren Druck 20 Atm. nicht übersteigt, dürfen mit Ausnahme des Acetylens auch in kupfernen Behältern, verflüssigte Luft darf nur in nicht gasdicht verschlossenen Behältern, deren Material beliebig ist, befördert und aufbewahrt werden.

§ 3.

**Anforderungen an die Wandstärke und Beschaffenheit
des Baustoffs der Behälter.**

a) Flaschen.

Die Wandstärken neuer, im Verkehr als „Flaschen“ bezeichneter eiserner Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase sind so zu bemessen, daß ihre schwächste Stelle bei dem Probedruck (§ 4) nicht über 30 Kilogramm auf das Quadratmillimeter beansprucht wird. Außerdem muß die aus der schwächsten Stelle der Wandungen und dem Probedruck zu berechnende Beanspruchung mindestens um ein Drittel unter der Spannung an der Streckgrenze liegen. Baustoff, dessen Streckgrenze höher als 45 kg oder dessen Dehnung in einer der Faserrichtungen geringer als 12 mm bei 100 mm Zerreißlänge liegt, ist nicht zulässig. Als Streckgrenze gilt diejenige Spannung, welche an der Maschine durch Beobachtung klar erkannt wird, im Zweifelsfall diejenige Spannung, welche eine bleibende Längenänderung des Probestreifens über 0,002 der ursprünglichen Länge hervorruft.

Die Wandstärke der Behälter muß mindestens 3 Millimeter betragen. Neue Behälter müssen vor ihrer Prüfung und Verwendung sorgfältig ausgekühlt werden.

Die Ermittlung der Streckgrenze und Dehnung erfolgt durch Zerreißproben aus den fertigen Flaschen. Letztere sind bei Schweißeisen in Gruppen von je 200, bei Flußeisen, Flußstahl, Formflußeisen oder Gußstahl nach Schmelzungsnummern gesondert bis zu 200 zur Abnahme zu stellen. Aus Gruppenresten können neue Hauptgruppen bis zu 100 Stück gebildet werden. Aus jeder Gruppe von 200 oder weniger zur Abnahme gestellten Flaschen ist von dem Prüfenden eine Flasche für die Prüfungen auszuwählen. Diese bestehen in der Ermittlung der geringsten Wandstärke durch Herstellung von Querschnitten in drei zur Längsrichtung des Behälters senkrechten Ebenen, in der Vornahme von mindestens je einer Zerreißprobe in der Längs- und Querrichtung des Behälters und von Biegeproben.

Das Abtrennen der Probestreifen muß auf kaltem Wege durch schneidende Werkzeuge geschehen. Die Probestreifen sind erforderlichenfalls auf kaltem Wege vorsichtig gerade zu richten und an den Kanten sauber zu bearbeiten. Biegeproben dürfen an den Kanten etwas abgerundet werden. Die Streifen müssen sich bei der Biegeprobe um einen Dorn, dessen Durchmesser bei Längsstreifen gleich der dreifachen, bei Quer-

streifen gleich der sechsfachen Blechdicke ist, kalt um 180° biegen lassen, ohne zu brechen. Auf der äußeren Seite dürfen sich in der Biegungsstelle höchstens Anfänge von Rissen zeigen.

Genügt eine der Proben nicht, erfolgt insbesondere das Zerreißen einer Probe außerhalb des mittleren Drittels der Zerreißlänge, ohne die vorgeschriebene Dehnung zu erreichen, so ist der Prüfende befugt, eine Gegenprobe aus derselben Flasche zu entnehmen oder eine zweite Flasche aus derselben Gruppe für die zu wiederholenden Prüfungen auszuwählen. Falls dabei den Anforderungen nicht entsprochen wird, ist die Gruppe zurückzuweisen. Die abzunehmenden Flaschen müssen frei von erheblichen Walz- und Ziehreifen und von fehlerhaften Stellen sein.

Die Flaschen dürfen erst gestempelt werden, nachdem sie der Druckprobe (§ 4) unterworfen worden sind und gemäß den Bestimmungen der §§ 5 und 6 zu keinen Beanstandungen Anlaß gegeben haben.

b) Genietete oder geschweißte eiserne Behälter.

Für genietete oder geschweißte neue eiserne Behälter darf nur Flußeisen, welches im ausgeglühten Zustande die Festigkeit von 34 bis 41 kg/qmm bei mindestens 25% Dehnung, oder Schweisseisen, welches im ausgeglühten Zustande die Festigkeit von mindestens 33 kg/qmm in der Quersfaser bei 12% Dehnung und 35 kg/qmm in der Langfaser bei 15% Dehnung gezeigt hat, verwendet werden. Die Ermittlung der Festigkeit und Dehnung erfolgt an Probestreifen von 200 mm Zerreißlänge. Die Prüfungsbescheinigungen von Werksingenieuren können mit Ermächtigung des Regierungspräsidenten widerruflich als Ausweis für die stattgefundene Festigkeitsprüfung anerkannt werden.

Die Behälter dürfen beim höchsten Arbeitsdruck (§ 4) nur mit $\frac{1}{5}$ ihrer Bruchfestigkeit beansprucht werden. Wandungen unter 3 mm sind nicht zulässig.

c) Kupferne Behälter.

Soweit bei neuen kupfernen Behältern Längs- oder Quernähte vorhanden sind, dürfen diese nicht ausschließlich durch Lötung hergestellt werden. Die Zugfestigkeit des Kupfers darf nur mit 22 kg in Rechnung gestellt werden, wenn es nicht höhere Festigkeit gezeigt hat. Die Wandungen der Behälter dürfen beim höchsten Arbeitsdruck (§ 4) nur auf $\frac{1}{5}$ dieser Festigkeit beansprucht werden.

§ 4.

Druckprobe der Behälter.

Jeder neue, für verflüssigte oder verdichtete Gase bestimmte, geschlossene Behälter ist, bevor er in den Verkehr gebracht werden darf, von einem Sachverständigen (§ 12) einer Prüfung mit Wasserdruck zu unterwerfen.

Als Probedruck muß bei verflüssigten Gasen, soweit ihr höchster Arbeitsdruck nicht höher als bei 15 Atmosphären Überdruck liegt, der doppelte Betrag des höchsten Arbeitsdrucks, in allen anderen Fällen

15 Atmosphären mehr als der höchste Arbeitsdruck angewendet werden. Als höchster Arbeitsdruck wird bei verflüssigten Gasen derjenige bezeichnet, welcher sich für eine Temperatur von 40° C. bei einer Überfüllung des Behälters von 5% aus der erlaubten Maximalfüllung (§ 8) berechnet. Hienach beträgt der Probedruck für

flüssige Kohlensäure . .	190	Atmosphären	Überdruck,
„ schweflige Säure .	12	„	„
flüssiges Stickoxydul . .	180	„	„
„ Ammoniak . .	30	„	„
„ Chlor	22	„	„
„ Chlorkohlenoxyd	30	„	„

Behälter für verdichtete Gase sind mit dem anderthalbfachen Betrage ihres Füllungsdrucks, jedoch mindestens mit einem den Füllungsdruck um eine Atmosphäre übersteigenden Druck zu prüfen.

Die Behälter müssen dem Probedruck widerstehen, ohne bleibende Veränderung der Form und Undichtigkeiten zu zeigen. Die Feststellung der Formveränderungen hat bei sog. Flaschen an einem mit der Druckvorrichtung zu verbindenden Meßrohr zu erfolgen. Der Probedruck muß durch Einrichtungen hergestellt werden, die eine stoßfreie Steigerung des Drucks ermöglichen.

Die Wasserdruckprobe aller im Verkehr befindlichen geschlossenen Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase ist in regelmäßigen Fristen zu wiederholen. Behälter für Chlor, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd dürfen nicht gefüllt werden, wenn seit dem Tage der letzten Druckprobe mehr als zwei Jahre, Behälter für die übrigen verflüssigten oder verdichteten Gase, wenn seit dem Tage der letzten Druckprobe mehr als vier Jahre verflossen sind. Die Wiederholung in kürzeren Fristen ist zulässig. Für die Höhe des Probedrucks bei den regelmäßigen Druckproben sind dieselben Bestimmungen wie für erste Druckproben maßgebend.

§ 5.

Ausrüstung der Behälter.

- a) Flaschen müssen mit folgenden Einrichtungen versehen sein:
1. mit einer fest aufgeschraubten Kappe zum Schutz der Absperrventile. Als Baustoff für die Kappen ist Schweißisen, Flußeisen, Formflußeisen oder schmiedbarer Guß, bei kupfernen Versandgefäßen für Chlorkohlenoxyd auch Kupfer zulässig. Die Kappen sind mit einer Öffnung zu versehen.
 2. mit einer das Rollen verhindernden Vorrichtung, die nicht mit der Kappe verbunden sein darf. Für den Verkehr auf Fuhrwerken, die mit einer das Rollen der Flaschen verhindernden Vorrichtung versehen sind, ist die Anbringung einer solchen Vorrichtung an den Flaschen selbst nicht erforderlich.
 3. an sichtbarer Stelle — in eingeschlagener oder erhabener Schrift — mit einer leicht leserlichen, dauerhaften Bezeichnung der Firma oder des Namens des Eigentümers, der laufenden Fabriknummer

des Behälters, dessen Leergewicht (einschließlich Ventil, Schutzkappe oder Stopfen und Fußkranz), dem Datum der letzten Prüfung nebst dem daneben anzubringenden Stempel des Sachverständigen; außerdem mit der Bezeichnung der Art der einzufüllenden Gase, sowie bei verflüssigten Gasen mit der Bezeichnung der zulässigen Füllung in Kilogramm (§ 8), bei verdichteten Gasen des höchsten Füllungsdrucks. Die Bezeichnung der einzufüllenden Gase kann durch die chemische Formel erfolgen, auch ist die Bezeichnung mit mehreren Gasen zulässig, soweit es sich um solche handelt, für welche nach § 6 dasselbe Anschlußgewinde gestattet ist.

Die Bezeichnungen sind tunlichst an dem verstärkten Flaschenhals anzubringen. Die Entfernung nicht mehr gültiger Bezeichnungen durch Feilen, Hämmern oder auf andere Weise darf nicht erfolgen, wenn dadurch eine Verschwächung der Flasche unter das rechnungsmäßig zulässige oder festgesetzte Minimalmaß der Wandstärke herbeigeführt werden kann. Die Entfernung der Bezeichnungen darf nur an ungefüllten Flaschen vorgenommen werden. Bezeichnungen, die bei den zu wiederholenden Prüfungen nicht erneuert zu werden brauchen, dürfen an dem etwa vorhandenen Schutzkranz des Flaschenhalses anstatt auf dem Flaschenhals angebracht werden.

Die Angaben über das Leergewicht und zutreffendenfalls über die zulässige Füllung in Kilogramm sind bei der Abnahme neuer Flaschen von dem Prüfenden bei jeder einzelnen durch Verwiegung festzustellen, bei den wiederholten Prüfungen durch herausgreifende Verwiegung von mindestens 10% der geprüften Flaschen.

Flaschen für Chlorkohlenoxyd dürfen anstatt mit Ventilen mit eingeschraubten Stopfen versehen werden, die jedoch so dicht schließen müssen, daß sich der Inhalt des Gefäßes nicht durch Geruch bemerkbar macht. Einer Schutzkappe bedürfen solche Flaschen nicht.

An Flaschen für Ammoniak dürfen andere Ventile als solche aus Schmiedeeisen oder Stahl, an Flaschen für Acetylen überall da, wo eine Berührung mit Acetylen in Frage kommt, Kupfer oder kupferhaltige Legierungen nicht verwendet werden.

An der Armatur der Flaschen für Sauerstoff und andere oxydierende Gase sollen fett- und ölhaltiges Dichtungs- und Schmiermaterial jedenfalls, andere verbrennliche Stoffe tunlichst ausgeschlossen werden.

- b) Behälter anderer Art, abgesehen von denjenigen für flüssige Luft, sind mit einer dauerhaften Bezeichnung der Firma oder des Namens des Eigentümers, einer laufenden Nummer, der Bezeichnung des einzufüllenden verflüssigten oder verdichteten Gases, gebotenfalls der zulässigen höchsten Füllung in Kilogramm und des höchsten Füllungs- (Arbeits-) Drucks auf einem angelöteten oder angenieteteten Schilde zu versehen, das derart zu stempeln ist, daß es ohne Verletzung des Stempels nicht entfernt werden kann.

§ 6.

Anschlußgewinde der Behälter.

Die Behälter oder deren Absperrventile sowie die Abfüllbehälter in den Fabriken zur Herstellung verflüssigter oder verdichteter Gase müssen mit Normalgewinde versehen sein, welches so beschaffen ist, daß Verwechselungen der Flaschen bei der Füllung tunlichst ausgeschlossen werden.

Das Anschlußgewinde für Behälter oder deren Absperrventile für brennbare Gase wie Wasserstoff, Leuchtgas, Grubengas und Acetylen ist als Linksgewinde des für Kohlensäure eingeführten Rechtsgewindes auszuführen. Die Behälter für alle übrigen Gase müssen Rechtsgewinde haben; dieses darf das für Kohlensäureflaschen übliche Normalgewinde sein. Chlorflaschen müssen einen anderen Gewindedurchmesser erhalten.

§ 7.

Bescheinigungen.

Über den Befund der ersten und jeder erneuten Prüfung der Behälter muß von dem zuständigen Sachverständigen eine Bescheinigung ausgestellt werden, aus welcher gleichzeitig die im § 5 vorgeschriebenen Angaben zu ersehen sind. Die jeweilig letzte Bescheinigung ist von dem Eigentümer des Behälters oder von demjenigen, welcher die letzte Füllung bewirkt hat, aufzubewahren und den zuständigen Behörden auf Verlangen vorzulegen.

§ 8.

Zulässige Füllung der Behälter.

Die zulässige höchste Füllung der Behälter beträgt bei verflüssigten Gasen:

- für Kohlensäure und Stickoxydul 1 kg Flüssigkeit für je 1,34 l Fassungsraum des Behälters,
- für Ammoniak 1 kg Flüssigkeit für je 1,86 l Fassungsraum des Behälters,
- für Chlor 1 kg Flüssigkeit für je 0,8 l Fassungsraum des Behälters,
- für schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd 1 kg Flüssigkeit für je 0,8 l Fassungsraum des Behälters.

Vor jeder Neufüllung von Behältern ist durch Verwiegung und Öffnen der Ventile festzustellen, daß sie völlig entleert sind. Werden bemerkenswerte Unterschiede im Leergewichte festgestellt, die durch Entleerung und Reinigung des Behälters nicht beseitigt werden können, so sind die Behälter vor der Neufüllung dem Sachverständigen zur erneuten Feststellung des Leergewichtes, etwaiger Abnutzungen und der zulässigen Füllung vorzulegen. Eine gründliche Reinigung des Flascheninnern ist auch dann stets auszuführen, wenn sich beim Schütteln der leeren Flaschen die Anwesenheit von festen Bestandteilen bemerkbar macht, namentlich bei Flaschen für brennbare und oxydierende Gase.

Behälter für verdichtetes, gelöstes Acetylen müssen ganz mit einer zur Aufsaugung des Lösungsmittels geeigneten Masse gefüllt werden. Die Lösungsmittel dürfen nur in solcher Menge in die Flasche eingefüllt werden, daß die aufsaugende Masse nicht tropft. Vor der Füllung des Behälters mit Acetylen ist die Luft aus ihm zu verdrängen.

Verflüssigtes Acetylen darf nur insoweit in den Verkehr gebracht werden, als es die Bestimmungen über den Verkehr mit Sprengstoffen etwa gestatten.

Flaschen für verflüssigte Gase sind während ihrer Füllung zu wiegen und zur Feststellung etwaiger Überfüllungen einer nachfolgenden Kontrollwägung zu unterziehen.

§ 9.

Besondere Vorschriften für verdichtete Gase.

Behälter zur Aufnahme gasförmiger Kohlensäure und von Grubengas dürfen mit einem solchen Gasdruck in den Verkehr gebracht werden, daß der bei einer Temperatursteigerung bis zu 40° C. erreichte Höchstdruck 20 Atmosphären Überdruck nicht übersteigt. Jeder derartige Behälter muß mit einer Öffnung, welche die Besichtigung der Innenwandung gestattet, einem Sicherheitsventil, Wasserablaßhahn, einem Füll- bzw. Abblaßventil sowie mit Manometer versehen sein.

Verdichteter Sauerstoff, verdichteter Wasserstoff und verdichtetes Leuchtgas dürfen mit einem Drucke von höchstens 200 Atmosphären in den Verkehr gebracht werden. Sofern der Verkehr in Flaschen erfolgt, dürfen diese eine Länge von höchstens 2 m und einen lichten Durchmesser von höchstens 21 cm erhalten. Auf Verlangen der zuständigen Behörde muß der Nachweis über den in den Behältern vorhandenen Druck seitens des Absenders durch Anbringung eines richtig zeigenden Manometers erbracht werden.

Verdichtetes Acetylen darf mit höchstens 2 Atmosphären Überdruck in den Verkehr gebracht werden.

Acetylenlösungen, die in geeigneten porösen Massen aufgesaugt sind, dürfen nur so viel Acetylen enthalten, wie einem Überdrucke von 10 Atmosphären entspricht.

Verdichteter Sauerstoff darf höchstens mit 4 Volumenprozenten Wasserstoff, verdichteter Wasserstoff mit höchstens 2 Volumenprozenten Sauerstoff verunreinigt in den Verkehr gebracht werden.

Wenn Behälter mit verdichtetem Sauerstoff, Wasserstoff oder Leuchtgas in Kisten befördert oder aufbewahrt werden, so müssen diese die deutliche Aufschrift „verdichteter Sauerstoff“ usw. tragen.

§ 10.

Behandlung gefüllter Behälter.

Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Behälter dürfen nicht geworfen und weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen, noch anderer Wärmequellen ausgesetzt werden. Der Einwirkung letzterer (Heizkörper, Öfen usw.) sind sie durch hinreichende Entfernung oder Schutzwände zu entziehen. Der Transport der gefüllten Behälter auf Fuhrwerken und das Lagern auf Plätzen, an denen Menschen verkehren, ist nur statthaft, wenn die Behälter zeltartig mit einer Decke von Segeltuch oder mit einem hölzernen Kasten überdeckt werden.

Das Umfüllen von verflüssigten oder verdichteten Gasen in andere Behälter darf nicht unter Zuhilfenahme von offenem Feuer oder von Gasflammen, sondern nur durch Erwärmen mittels feuchter, heißer Tücher oder im Wasser- oder Luftbade erfolgen, wenn Vorsorge getroffen ist, daß die Temperatur des Bades nicht über 40° C. steigen kann.

Werden verflüssigte oder verdichtete Gase aus Versandbehältern in geschlossene Gefäße übergeleitet, die nicht für den gleichen Druck gebaut sind wie die Versandbehälter, so sind entweder Reduzierventile zu verwenden, oder die Gefäße sind mit einem zuverlässigen Sicherheitsventil und Manometer zu versehen.

§ 11.

Beförderung gefüllter Behälter.

Die Beförderung der mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Behälter auf Fuhrwerken, welche gleichzeitig zur Beförderung unbeteiligter Personen benutzt werden, ist verboten; ausgenommen von diesem Verbot sind Behälter mit verflüssigter Luft und Kohlensäureflaschen mit Sicherheitsvorrichtungen. Behälter mit Sauerstoff dürfen auf solchen Verkehrsmitteln befördert werden, wenn ihre Wandungen so bemessen sind, daß sie bei dem Füllungsdrucke nicht über 7,5 Kilogramm auf das Quadratmillimeter beansprucht werden. Jede zu solchen Zwecken benutzte Sauerstoffflasche muß mit einer Angabe ihrer Wandstärke und des zulässigen Füllungsdrucks versehen sein. Die Sendung darf nur zuverlässigen Personen anvertraut werden.

Bestehende polizeiliche Vorschriften für die Beförderung der Behälter auf Eisenbahnen, die dem öffentlichen Verkehre dienen, werden hierdurch nicht berührt.

Fuhrwerke und Fahrzeuge, mit welchen gefüllte Behälter befördert werden, dürfen, abgesehen von der zur Ablieferung von Behältern an die Besteller erforderlichen Zeit, auf Straßen, Plätzen und Wegen nicht ohne Aufsicht gelassen werden.

§ 12.

Ernennung des Sachverständigen.

Die zur Vornahme der in den §§ 3, 4, 5, 6 vorgeschriebenen Prüfungen und zur Ausstellung von Bescheinigungen nach § 7 zuständigen Sachverständigen ernennt der Regierungspräsident. Derselbe bestimmt auch die Stempel, deren sich die Sachverständigen zu bedienen haben.

Die Bescheinigungen der in den übrigen Regierungsbezirken zugelassenen Sachverständigen werden ohne weiteres anerkannt. Das gleiche gilt hinsichtlich der in anderen Bundesstaaten zur amtlichen Prüfung im Sinne der Ziffern XLIV, XLIVb und XLV der Anlage B zur Eisenbahn-Verkehrsordnung zugelassenen Sachverständigen. Sachverständige des Auslands bedürfen der Genehmigung des Ministers für Handel und Gewerbe.

§ 13.

Ausnahmen.

Der Regierungspräsident kann in einzelnen Fällen Ausnahmen von den Bestimmungen dieser Polizeiverordnung gewähren, insbesondere soweit es sich um Übergangsbestimmungen handelt; allgemeine Ausnahmen sind mit Ermächtigung des Ministers für Handel und Gewerbe zulässig. Die nach §§ 5 und 6 an die Behälter zu stellenden Anforderungen müssen bei alten Flaschen bei ihrer nächsten Neufüllung beachtet werden. Die bei Erlaß dieser Bestimmungen im Verkehre befindlichen Behälter bleiben unabhängig

von den Anforderungen des § 3 verkehrsberechtigt. Die Wasserstoffflaschen der Militärverwaltung, die laut angebrachtem Stempel nach den für solche Flaschen bestehenden besonderen Bestimmungen amtlich geprüft werden, sind von den Vorschriften der §§ 3 und 4 ausgenommen.

§ 14.

Gebühren.

Für die vorgeschriebenen Prüfungen können die Sachverständigen Gebühren nach Maßgabe der anliegenden, vom Minister für Handel und Gewerbe auf Grund des Gesetzes vom 8. Juli 1905 (GS. S. 317) genehmigten Gebührenordnung von den Besitzern der Behälter beanspruchen.

§ 15.

Strafbestimmungen.

Übertretungen dieser Verordnung werden mit Geldbuße bis zum Betrage von 60 Mark oder im Unvermögensfalle mit entsprechender Haft bestraft.

§ 16.

Inkrafttreten der Verordnung.

Durch gegenwärtige Verordnung werden alle früheren Bestimmungen über den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen, soweit er nicht auf Eisenbahnen stattfindet, aufgehoben.

Gebührenordnung

zur

Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen.

A. Prüfung des Baustoffs neuer Behälter.

Gebührensatz
Mark

- | | |
|---|------|
| 1. Für die Ausführung einer Zerreißprobe nebst Ermittlung der Wandstärken, sowie erforderlichenfalls einer Biegeprobe | 6,00 |
| 2. Für jede weitere vollständige Prüfung nach Ziffer 1 oder einen zu wiederholenden Teil derselben | 3,00 |

B. Abnahme neuer Behälter.

Für die Druckprobe einschließlich der Verwiegung der Behälter und erforderlichenfalls der Ermittlung der zulässigen Füllung

- | | |
|---|-------|
| 1. von Behältern mit einem 40 l nicht übersteigenden Inhalt: | |
| a) bei einer Zahl bis zu 20 Behältern | 10,00 |
| b) für jedes weitere Stück über 20 bis zu 70 Behältern, für das Stück mehr | 0,4 |
| c) für jedes weitere Stück über 70 bis zu 120 Behältern, für das Stück mehr | 0,25 |
| d) für jedes weitere Stück über 120 Behälter, für das Stück mehr | 0,15 |

	Gebührensatz Mark
2. von Behältern mit einem 40 l übersteigenden Inhalt:	
a) wenn der Gesamtinhalt der zu prüfenden Behälter bis zu 1000 l beträgt	10,00
b) für jedes weitere Liter Inhalt mehr	0,01

C. Regelmäßig wiederkehrende Untersuchungen.

Für die Druckprobe einschließlich herausgreifender Verwiegung und erforderlichenfalls der Ermittlung der zulässigen Füllung

1. von Behältern mit einem 40 l nicht übersteigenden Inhalt:	
a) bei einer Zahl bis zu 20 Behältern	10,00
b) für jedes weitere Stück über 20 bis zu 70 Behältern, für das Stück mehr	0,20
c) für jedes weitere Stück über 70 Behälter, für das Stück mehr	0,15
2. von Behältern mit einem 40 l übersteigenden Inhalt werden Gebühren nach B. 2 erhoben.	

Der prüfende Beamte hat neben den Gebühren Anspruch auf Ersatz der vorauslagen Fuhrkosten.

Eine besondere Gebühr für etwaige Reisen, die zur Abstempelung von Probestücken erforderlich werden, ist außer dem Ersatze von Fuhrkosten nicht zu beanspruchen. Für die Ausfertigung der Prüfungszeugnisse, die auf Verlangen doppelt zu fertigen sind, steht dem Prüfenden eine besondere Gebühr nicht zu.

Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.

Unfallverhütungsvorschriften für die Fabrikation und Verwendung von komprimierten Gasen.

Genehmigt vom Reichsversicherungsamt am 24. Februar 1906.

Außer den revidierten allgemeinen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gelten für Betriebe, in welchen komprimierte oder verflüssigte Gase hergestellt oder verwendet werden, folgende Bestimmungen:

a) Vorschriften für Arbeitgeber.

§ 1.

Auf den Flaschen für komprimierte und verflüssigte Gase ist der Inhalt durch Aufschlag zu bezeichnen. Flaschen für brennbare Gase sind mit rotem Anstrich zu versehen.

§ 2.

Flaschen und Abfüllbehälter für komprimierte Gase müssen mit Normalgewinde versehen sein, welches so beschaffen ist, daß Verwechslungen der Flaschen bei der Füllung tunlichst ausgeschlossen werden. Ventile für brennbare Gase (Wasserstoff, Leuchtgas und Grubengas usw.) sind mit Linksgewinde zu versehen. Die Ventile für alle übrigen Gase dürfen dasselbe Gewinde

haben, wie es für Kohlensäure üblich ist, jedoch muß für Chlor und Chlorkohlenoxyd ein anderer Gewindedurchmesser in Anwendung kommen.

§ 3.

Vor jeder Neufüllung mit verflüssigten Gasen ist durch Verriegelung jeder einzelnen Flasche und Öffnen des Ventils festzustellen, daß die Flaschen völlig leer sind.

§ 4.

Bei Anlagen für Kompression brennbarer Gase, in denen der Kompressionsdruck 20 Atmosphären übersteigt, ist der Abfüllraum von dem Raum für die Kompression und Sammelgefäße (Kühler) durch eine genügend widerstandsfähige Wand von mindestens $2\frac{1}{2}$ m Höhe zu trennen. Bei bestehenden Anlagen ist die Änderung innerhalb 3 Jahre durchzuführen.

§ 5.

Beim Abfüllen brennbarer Gase, deren Spannung 20 Atmosphären übersteigt, ist der Stand des damit beschäftigten Arbeiters gegen eine Explosionswirkung der zu füllenden Flasche in geeigneter Weise zu schützen. Bei bestehenden Anlagen ist diese Vorschrift innerhalb eines Jahres auszuführen.

§ 6.

Bei Flaschen für Sauerstoff und andere oxydierend wirkende Gase müssen Armaturteile, Dichtung und Schmiermittel frei von Fett, Öl und Schwefel sein. Die Flaschen für Ammoniak dürfen nur Ventile aus Schmiedeeisen oder Stahl haben.

§ 7.

Jeder Druckzylinder eines Kompressors ist mit einem zuverlässigen Sicherheitsventil und Manometer zu versehen, bei Chlor, schwefliger Säure und Gasen, welche leicht eine Zerstörung dieser Ventile bewirken, mit solchen Einrichtungen, die mittels Kontaktes den zulässigen Maximaldruck laut anzeigen, z. B. durch Ertönen einer Glocke.

§ 8.

Die Druckprobe der Flaschen ist in regelmäßigen Zeitabschnitten¹⁾ zu wiederholen. Nur solche Flaschen, welche dieser Druckprobe unterworfen sind, dürfen in Gebrauch genommen werden.

§ 9.

Die Flaschen müssen mit Ventilschutzkappen aus Stahl, Schmiedeeisen oder schmiedbarem Guß und mit einer das Rollen verhindernden Vorrichtung versehen sein. Die Vorrichtung gegen das Rollen muß mit der Flasche fest verbunden sein. Die Ventilschutzkappen müssen mit einer Öffnung für etwa entweichende Gase versehen sein.

Auf die zur Zeit des Erlasses dieser Vorschriften bereits im Verkehr befindlichen, nicht zum Bahnversand Verwendung findenden Kohlensäureflaschen findet die Bestimmung, daß die Vorrichtung gegen das Rollen mit der Flasche fest verbunden sein muß, keine Anwendung.

§ 10.

Die Angaben über das Leergewicht, das Gewicht der zulässigen Füllung oder bei verdichteten Gasen des zulässigen Füllungsdruckes, ferner

¹⁾ Vgl. die Vorschriften der Eisenbahnverkehrsordnung.

die Höhe des Prüfungsdruckes und das Datum der letzten Prüfung sind auf der Flasche durch Stempel anzubringen.

§ 11.

Es empfiehlt sich, die Flaschen für verflüssigte Gase, sofern die chemischen Eigenschaften der Gase es gestatten, mit einer Sicherheitsvorrichtung auszustatten, durch die das Gas entweicht, sobald die Spannung in der Flasche den zulässigen Druck (etwa $\frac{2}{3}$ des Probedrucks) übersteigt.

§ 12.

Flaschen für verflüssigte Gase sind auf der Wage zu füllen. Das auf ihnen angegebene zulässige Füllgewicht darf nicht überschritten werden. Zur Kontrolle ist jede Flasche einer Nachwägung zu unterziehen.

§ 13.

Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Flaschen dürfen nicht geworfen werden und sind gegen Umfallen, Abrollen vom Stapel und ähnliche Erschütterungen zu schützen.

Gefüllte Flaschen dürfen weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen oder anderer Wärmequellen, noch einer Lufttemperatur von mehr als 40° C. ausgesetzt werden.

§ 14.

Das Umfüllen verflüssigter und verdichteter Gase in andere Behälter darf nicht unter Zuhilfenahme von offenem Feuer oder von Gasflammen erfolgen; auch ist Vorsorge zu treffen, daß die Temperatur nicht über 40° C. steigen kann. Ausgenommen sind große stationierte Behälter von 1 cbm ab; diese können auch mit Hilfe von Dampf oder Gas erwärmt werden, wenn an ihnen die Sicherheitsvorrichtungen, wie im § 7 erwähnt, angebracht sind.

§ 15.

Werden verflüssigte oder verdichtete Gase aus Versandbehältern in geschlossene Gefäße übergeleitet, die nicht für den gleichen Druck gebaut sind wie die Versandbehälter, so sind entweder Reduzierventile zu verwenden, oder die Gefäße sind mit einem zuverlässigen Sicherheitsventil und Manometer zu versehen (vgl. auch § 7).

§ 16.

Die Lagerräume für gefüllte Flaschen sind gegen Feuersgefahr zu schützen; für ausreichende Lüftung ist Sorge zu tragen.

§ 17.

Die Glyzerin- und Ölabscheider müssen mit bequem zu handhabenden Abblasevorrichtungen versehen sein; die Abscheider müssen täglich mehrmals abgeblasen werden.

b) Vorschriften für Arbeitnehmer.

§ 18.

Aufseher und Arbeiter haben darauf zu achten, daß die zu füllenden Flaschen für komprimierte oder verflüssigte Gase bei Ankunft genau nach ihrer Inhaltsbezeichnung sortiert werden; nur Flaschen für gleiche Gase dürfen zusammengelegt werden.

§ 19.

Vor jeder Neufüllung mit verflüssigten Gasen ist das Ventil der Flasche zu öffnen und durch Verwiegen jeder einzelnen Flasche festzustellen, daß sie völlig leer ist.

§ 20.

Flaschen für verflüssigte Gase sind auf der Wage zu füllen. Das auf ihnen angegebene zulässige Füllungsgewicht darf nicht überschritten werden. Zur Kontrolle ist jede Flasche einer Nachwägung zu unterziehen.

§ 21.

Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Flaschen dürfen nicht geworfen werden und sind gegen Umfallen, Abrollen vom Stapel und ähnliche Erschütterungen zu schützen.

Gefüllte Flaschen dürfen weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen oder anderer Wärmequellen, noch einer Lufttemperatur von mehr als 40° C. ausgesetzt werden.

§ 22.

Das Umfüllen verflüssigter und verdichteter Gase in andere Behälter darf nicht unter Zuhilfenahme von offenem Feuer oder von Gasflammen erfolgen. Auch ist Vorsorge zu treffen, daß die Temperatur nicht über 40° C. steigen kann. Ausgenommen sind große stationierte Behälter von 1 cbm ab; diese können auch mit Hilfe von Dampf oder Gas erwärmt werden, wenn an ihnen die Sicherheitsvorrichtungen, wie im § 7 erwähnt, angebracht sind.

§ 23.

Die Glyzerin- und Ölabscheider müssen täglich mehrmals abgelassen werden.

c) Ausführungs- und Strafbestimmungen.

§ 24.

Für die in Gemäßheit vorstehender Bestimmungen zu treffenden Änderungen wird den Betriebsunternehmern eine Frist von 6 Monaten vom Tage der Bekanntmachung durch den „Reichsanzeiger“ gewährt.

§ 25.

Der Genossenschaftsvorstand ist berechtigt, die Frist für die Einführung der Betriebseinrichtungen, wie sie in diesen Vorschriften gefordert werden, auf Antrag des betreffenden Unternehmers und Befürwortung des Sektionsvorstands zu verlängern.

§ 26.

Bezüglich der Bekanntgabe dieser Vorschriften, sowie hinsichtlich der bei Zuwiderhandlungen gegen die Unfallverhütungsvorschriften vorgesehenen Strafen finden die in Ziffer 2 bis 4 des Abschnitts III der revidierten allgemeinen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie enthaltenen Bestimmungen Anwendung.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

(Fortsetzung von der zweiten Umschlagseite.)

- Band 10. Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung.
Von Dr. R. Knoll, Wien. Preis M. 4,50.
- „ 11. Der Dampf in der chemischen Technik. Von Reg.-Baumeister
Mömber, Berlin. Preis M. 3,60.
- „ 12. Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. Von Dr. Richard
Kissling, Bremen. Preis M. 5,40.
- „ 13. Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Von Dr. A. Spilker,
Fabrikdirektor in Duisburg-Meiderich. Preis M. 3,60.
- „ 14. Komprimierte und verflüssigte Gase. Von Dr. H. Teichmann,
Chemiker, Niederschöneweide. Preis M. 6,80.
- „ 15. Die Stearinfabrikation. Von Dr. Béla Lach, Ingenieur-Chemiker,
Wien. Preis M. 6,40.

Als weiter erscheinend sind vorgesehen:

16. Dr. J. Grossmann, Manchester: Das Ammoniak und seine Verbindungen.
17. Prof. Dr. Leimbach, Karlsruhe: Ätherische Öle.
18. Dr. C. Trenzen, Köln: Herstellung und Verarbeitung des Glases.
19. Ferd. M. Meyer, Malstatt-Burbach: Die Portlandzemente.
20. Professor M. Bottler, Würzburg: Lack- und Firnisfabrikation.
21. Dr. C. Riemann, Dezerent im Kalisyndikat, Leopoldshall-Staßfurt: Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes.
22. Dr. H. Große-Bohle, städtischer Chemiker zu Köln: Wasserreinigung und Abwasserklärung.
23. Dr. P. Herrmann, Betriebsassistent der Zuckerraffinerie Oschersleben: Die Rohzuckerfabrikation.
24. P. Neumann, Betriebsassistent der Zuckerfabrik Rosenthal bei Breslau: Raffination des Zuckers.
25. Dr. Nauß, Betriebschemiker der Städt. Gaswerke, Breslau: Die Leuchtgasfabrikation.
26. Dr. C. Richard Böhm, Berlin: Die Fabrikation der Glühkörper.
27. Dr. Karl Uebel, techn. Chemiker, Darmstadt: Salpetersäurefabrikation.
28. Arthur Wocke, Chemiker u. Fabrikdirektor, Nienburg a. Weser: Schwefelsäurefabrikation.
29. Dr. med. H. Brat, Berlin: Einführung in die Gewerbehygiene für Chemiker.
30. Ludwig Wickop, Seelze bei Hannover: Fabrikation der Alkalibichromate.
31. Max Klar, Hannover: Herstellung von Spiritus und Spirituspräparaten.
32. „ „ „ Herstellung einiger organischer Säuren.
33. Ingenieur-Chemiker M. Feigensohn, Berlin: Herstellung der Aluminiumverbindungen.
34. Dr. L. Ubbelohde, Karlsruhe: Gewinnung und Reinigung pflanzlicher Öle.
35. Dr. Béla Lach, Wien: Zeresinindustrie.
36. Patentanwalt Dr. Jul. Ephraim, Berlin: Der Chemiker als Sachverständiger.
37. „ „ „ „ „ Warenzeichenrecht für Chemiker.
38. Richard Jahr, Dresden: Herstellung photographischer Papiere und Trockenplatten.

